ABC
0869

HARVARD UNIVERSITY.

LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

3940

Exchange.

September 3, 1898 - October 3, 1899

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME II.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1899.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS. — HARLEM.

TABLE DES MATIERES.

Programme de la Société pour l'année 1897.
H. A. Lorentz. — Sur la polarisation partielle de la lumière émise par une source lumineuse dans un champ magnétique ..... Page 1.
F. A. H. Schreinemakers. — De l'équilibre dans les systèmes de trois constituants, avec deux phases liquides possibles. II. *Exemples expérimentaux* ..... „ 21.
J. D. van der Waals. — Sur la représentation graphique des équilibres à l'aide de la fonction ζ ..... „ 68.
J. D. van der Waals. — Une règle approchée relative à la forme de la courbe de plissement d'un mélange..... „ 79.
W. Einthoven. — Explication physiologique simple de diverses illusions optiques-géométriques ..... „ 103.
F. A. H. Schreinemakers. — De l'équilibre dans les systèmes de trois constituants avec deux phases liquides possibles. III. Deux phases solides (deux constituants) ..... „ 144.
H. A. Lorentz. — De l'influence des corps étrangers sur la température de transformation ..... „ 174.
M. W. Beijerinck. — Sur les diverses espèces de bactéries acétifiantes „ 180.
D. P. Hoyer. — Études sur les bactéries acétifiantes..... „ 190.
H. Zwaardemaker Czn. — Sur les sons dominants des résonnantes, avec quelques observations sur la voix morte des adénoïdiens ... „ 241.
H. Zwaardemaker Czn. — Le registre de l'R..... „ 257.
M. W. Beijerinck. — Sur la régénération de la faculté de produire des spores chez des levûres en voie de la perdre..... „ 269.
L. H. Siertsema. — Mesures de la polarisation rotatoire de l'oxygène et d'autres gaz, dans diverses parties du spectre visible, et détermination de la constante de rotation magnétique de l'eau pour la raie *D* du sodium ..... „ 291.
A. J. van de Ven. — L'acide cyanhydrique chez les Prunacées... „ 383.

M. W. Beijerinck. — Les organismes anaérobies obligatoires ont-ils besoin d'oxygène libre? ..... Page 397.
H. A. Lorentz. — Sur les vibrations de systèmes portant des charges électriques et placés dans un champ magnétique ..... „ 412.
W. P. Jorissen. — Sur la stabilité des solutions d'acide oxalique. „ 435.
E. F. van de Sande Bakhuyzen. — Sur le mouvement du pôle terrestre, d'après les observations des années 1890—1897, et les résultats des observations antérieures ..... „ 447.

PROGRAMME

DE LA

SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

A HARLEM

POUR L'ANNÉE 1898.

La Société hollandaise des Sciences a tenu le 21 mai 1898 sa cent-quarante-sixième assemblée générale. Le Président-Directeur Mr. G. van Tienhoven, souhaita la bienvenue aux membres présents, et rendit hommage à la mémoire de ceux dont la Société a eu à déplorer la perte dans le courant de l'année écoulée: MM. les membres nationaux Mr. J. Heemskerk Azn. et Dr. T. C. Winkler, et les membres étrangers J. J. Smith Steenstrup et R. Leuckart.

Il résulte du rapport du secrétaire qu'aux sujets de concours pour lesquels délai était donné jusqu'au 15 janvier 1898, aucun mémoire n'a été envoyé en réponse. M. le professeur Dr. Leo Grunmach, à Berlin, s'est fait connaître comme l'auteur du mémoire auquel, dans l'assemblée générale précédente, une mention honorable avait été accordée.

Conformément à ce qui a été rapporté dans l'assemblée de 1897, la Société commença la publication d'une nouvelle série des *Archives néerlandaises*; le premier volume parut dans le courant de l'année.

En octobre 1897 parut le septième volume des *Œuvres complètes de Christiaan Huygens*, ce qui amène la correspondance de Huygens jusqu'à la lettre n° 2082, du 26 décembre 1675. Un bon tiers du septième volume est imprimé; les lettres de 1682 sont en ce moment à l'étude. Le secrétaire est actuellement aidé dans ses travaux par MM. H. G. van de Sande Bakhuysen, L. A. J. Burgersdijk, D. J. Korteweg, H. A.

LORENTZ, E. W. MOES, J. A. C. OUDEMANS, membres de la Société, et M. K. O. MEINSMA.

Sur l'invitation du Président, M. le professeur J. C. KAPTEYN donna lecture du rapport de la commission chargée d'examiner comment il conviendrait de consacrer une somme d'argent à favoriser des travaux astronomiques. Conformément à ce rapport, on décida d'employer le crédit à faire dresser un catalogue, aussi exact que possible, des mouvements propres des étoiles de faible grandeur, spécialement celles entre la septième et la neuvième.

L'assemblée arrêta de nouveaux sujets de concours, et nomma membres nationaux de la Société MM. le professeur A. W. W. HURRECHT à Utrecht, le docteur E. T. VAN DE SANDE BAKHUYSEN à Leyde, le professeur L. ARONSTEIN à Delft, le docteur W. A. VAN DORP à Amsterdam, le professeur W. EINTHOVEN à Leyde et K. O. MEINSMA à Zutphen.

Sont nommés membres étrangers: MM. les professeurs E. C. PICKERING à Cambridge, Mass., C. W. RÖNTGEN à Wurzbourg, M. L. V. DELISLE à Paris et M. le professeur F. E. THORPE à Londres.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1899.

I.

La Société désire une étude touchant l'influence de la lumière et de la température sur la couleur de diverses larves d'Amphibies.

II.

La Société désire des recherches sur le développement parthénogénétique des œufs de diverses espèces de Vertébrés.

III.

On donnera la description systématique des bactéries propres à diverses qualités du sol, spécialement au sol argileux des terres cultivées et au terreau.

IV.

La Société demande des expériences nouvelles, d'où résulte d'une manière indubitable l'origine des Retinospora de nos jardins.

Il est à recommander que l'on recherche si les travaux en langue japonaise renferment des données relatives à ce sujet, et dans ce cas d'en faire un rapport détaillé.

V.

La Société désire une étude touchant les phénomènes de diffraction en général et quelques-uns de ces phénomènes en particulier, de telle sorte que la théorie actuellement en vigueur soit corrigée dans un sens quelconque.

VI.

On demande à propos des recherches de M. L. H. SIERTSEMA [1]), de nouvelles déterminations relatives à la dispersion de la rotation magnétique du plan de polarisation dans des gaz comprimés et condensés à l'état de liquides.

VII.

Dans le but d'appuyer par des exemples et de contrôler les théories de M. J. D. VAN DER WAALS, et pour continuer les recherches de MM.

---

[1]) *Zittingsverslagen van de Afdeeling Natuurkunde der Koninklijke Akademie van Wetenschappen* te Amsterdam, Juni 1893; Januari 1895; Maart, April, September 1896; Januari 1897.

[2]) *Zittingsverslagen van de Afdeeling Natuurkunde der Koninklijke Akademie van Wetenschappen* te Amsterdam, April, Juni 1892; Juni, October 1893; Mei, Juni, September 1894; Mei 1895; Februari 1893; Juni 1895; Juni 1896.

J. P. KUENEN, R. DE VRIES et J. VERSCHAFFELT [2]), on fera des expériences capables d'élucider la forme exacte de l'isotherme au voisinage de l'état critique, ou bien la forme du pli dans la surface ψ de VAN DER WAALS; ou enfin on fera des déterminations relatives à la capillarité de gaz condensés à l'état liquide ou de mélanges au voisinage de leur point de plissement.

VIII.

Dans le but d'appuyer par des exemples et de contrôler la théorie de MM. LORENTZ et WIND, et pour continuer les recherches de MM. R. SISSINGH, P. ZEEMAN, A. LEBRET et D. VAN EVERDINGEN [1]), on fera une nouvelle étude des relations entre la phase de SISSINGH et la perméabilité magnétique, ou bien une recherche sur les relations qui s'observent, dans le phénomène de HALL, entre la température et le magnétisme, ou enfin une étude de la dispersion de ce phénomène dans le cas des courants alternatifs.

IX.

La découverte de M. ZEEMAN, relative à l'influence de la force magnétique sur l'émision et l'absorption de lumière, donne lieu à la question de savoir si cette influence se fera ou ne se fera pas sentir au même degré dans les différentes séries que l'on peut distinguer dans les raies spectrales d'un même corps. Cela dépendra probablement de cette autre question s'il faut attribuer les vibrations de ces séries aux mêmes portions ou à des portions différentes des atomes. On demande de décider par des mesures ce qu'il en est.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1900.

I.

La Société demande de nouvelles recherches sur l'origine du feuillet

[1]) *Zittingsverslagen van de Afdeeling Natuurkunde der Koninklijke Akademie van Wetenschappen* te Amsterdam, Juni 1892; October 1893; Januari, April 1894; Januari, April, September 1895; Mei, Juni 1896; April 1897. *Verhandelingen van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen*, Deel 28, 1890.

embryonnaire moyen chez les Mollusques, surtout au point de vue de la question si dans cette classe d'Invertébrés on rencontre également des Entéroecèles.

II.

La Société demande une description précise, et illustrée par des figures, des Coelentérés habitant les côtés des Pays-Bas.

III.

La Société demande une étude d'embryologie comparée, touchant le développement du canal de Wolff chez des représentants des diverses classes de Vertébrés.

IV.

On donnera une monographie des glucosides, en tant qu'ils sont décomposables par des zymases, et de ces zymases des glucosides.

V.

La Société demande de nouvelles recherches sur l'origine et la distribution du gaz d'éclairage naturel et du gaz des marais dans le sol et les eaux des Pays-Bas.

VI.

On demande une étude des phénomènes d'équilibre, chez un ou plusieurs alliages de deux ou trois métaux, à diverses températures, depuis le point de fusion du métal le plus difficilement fusible jusqu'à la plus basse température à laquelle un mélange liquide de ces métaux puisse exister.

VII.

La Société demande une étude des modifications qui peuvent se produire dans les divers systèmes résultant de la solidification de mélanges

liquides de deux substances en toute proportion, dans le cas ou au moins une des deux a à l'état solide une température de transformation.

VIII.

On demande une étude expérimentale sur l'apparition de vibrations de relation dans les mécanismes oscillants ou les vibrations sonores. (Voir à propos de ces vibrations de relation: *Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen*, *Eerste sectie*, *Deel V*, *No.* 8, ou *Archives Néerlandaises*, *Série II*, *Tome I p.* 229.)

IX.

On demande une étude comparée et critique des observations relatives aux satellites de Jupiter, mentionnées dans le *Nuncius sidereus* de Galilée et le *Mundus Jovialis* de Simon Marius. On désire voir décider jusqu'à quel point l'accusation de plagiat portée par Galilée contre Marius peut être considérée comme fondée (*Humboldt's Kosmos*, II, p. 357).

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle en outre, qu'aux termes d'une décision des directeurs, aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des travaux qui ne seraient reconnus qu'une copie d'ouvrages imprimés, auquel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées, consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit dans quelque autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés FRANCO au Secrétaire de la Société, le professeur J. BOSSCHA, à Harlem.

SEP 1898

Série II, Tome II. Ie Livraison.

3940

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1898.

SEP 3 1898

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

SUR LA POLARISATION PARTIELLE DE LA LUMIÈRE ÉMISE PAR UNE SOURCE LUMINEUSE DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

PAR

H. A. LORENTZ.

§ 1. Peu de temps après la publication des recherches de M. ZEEMAN [1]) sur l'émission lumineuse dans un champ magnétique, MM. EGOROFF et GEORGIEWSKY [2]) ont communiqué les résultats de quelques expériences faites à propos de ces recherches. M. ZEEMAN avait découvert comment les raies spectrales d'une source lumineuse se modifient quand elle est exposée à des forces magnétiques; il avait observé que dans la lumière émise perpendiculairement aux lignes de force une raie unique est remplacée par un triplet, et il avait constaté l'état de polarisation des trois composantes. Les deux physiciens russes de leur côté ont expérimenté sans appareil spectral; ils ont ainsi trouvé que la lumière émise dans la direction que nous indiquions ci-dessus est partiellement polarisée. Comme il n'était pas possible de dire immédiatement quel rapport il y a entre ce phénomène et celui observé par M. ZEEMAN, j'ai répété quelques expériences de MM. EGOROFF et GEORGIEWSKY, en y ajoutant quelques autres, afin de soumettre à l'épreuve une idée que je m'étais faite de la nature du phénomène.

Je me suis servi d'abord d'un polariscope de SAVART avec une lame de tourmaline comme analyseur. Plus tard j'ai fait usage de la partie oculaire d'un polaristrobomètre de WILD. Cet appareil contient un polariscope de SAVART avec un prisme de NICOL comme analyseur, et de plus une petite lunette avec réticule visant à l'infini. En dirigeant cet appareil, auquel je donnerai le nom de polariscope, vers une source

[1]) Zittingsversl. dér Akad. v Wet. V, pp. 181, 242; VI, p. 99; Phil. Mag. XLIII, p. 226; XLIV, pp. 55, 255.

[2]) Comptes-rendus, 5 avril, 3 mai et 5 juillet 1897.

lumineuse de quelque étendue, on ne voit rien de particulier, tant que les rayons ne sont pas polarisés; mais dès que la lumière est polarisée totalement ou en partie, et que le plan de polarisation n'a pas certaines positions spéciales, on voit paraître dans le champ un système de franges d'interférence, qui dans mes expériences étaient horizontales.

J'ai donné à l'axe du polariscope une direction horizontale et les franges s'observaient le plus distinctement quand le plan de polarisation était horizontal ou vertical. Ce sont là les seuls cas que je considérerai. Si la polarisation est complète, les franges obscures sont parfaitement noires dans la lumière homogène. Elles deviennent moins distinctes, si la lumière incidente n'est que partiellement polarisée.

J'ai muni un grand électro-aimant de Rühmkorff, dont l'axe était horizontal comme d'habitude, d'armatures arrondies, et entre ces armatures j'ai placé une flamme de Bunsen, dans laquelle était introduit un faisceau de fils d'asbeste imbibé de sel marin. Après avoir fermé le courant d'aimantation (23 amp.) je voyais paraître dans le polariscope les franges d'interférence. Le polariscope était éloigné de la flamme d'un mètre environ et se trouvait sur la ligne horizontale, passant par la flamme et perpendiculaire aux lignes de force. Je désignerai cette direction par L.

Il n'est pas nécessaire que les pôles soient bien près l'un de l'autre. Les franges étaient fort distinctes pour une distance de 5 cm.; on les observait sans difficulté pour une distance de 7,5 cm., et même on les apercevait encore quand les pôles étaient éloignés de 10 cm. Des déterminations grossières donnèrent pour l'intensité du champ une valeur d'environ 2500 unités C. G. S. dans le premier cas, et d'environ 1000 unités C. G. S. dans le dernier. [1])

Il va sans dire que le phénomène était particulièrement distinct quand la distance des pôles était réduite à 2 cm. (intensité du champ 7500); dans ce cas je pouvais encore reconnaître les franges dans une partie de la flamme se trouvant à 4 cm. au-dessus de la ligne des pôles.

En donnant une inclinaison convenable à une lame de verre placée devant le polariscope, on fait disparaître les franges. Du sens dans lequel on doit tourner la lame, on peut déduire la position du plan de polarisation; de plus on trouve le degré de polarisation au moyen de l'angle

---

[1]) MM. Egoroff et Georgiewsky rapportent qu'ils ont même observé les franges dans un champ de 500 unités.

que la lame fait avec les rayons. Je me suis persuadé de cette manière, ou bien en déterminant la position des franges d'interférence par rapport au réticule de la lunette, que le plan de polarisation est horizontal, comme MM. Egoroff et Georgiewsky l'avaient constaté; c'est à dire que dans la direction L la flamme émet plus de vibrations électriques verticales qu'horizontales. Pour l'angle dont je viens de parler, j'ai trouvé 40° environ, dans une expérience où j'ai fait usage d'armatures à extrémités planes, éloignées de 11 mm.; en prenant 1,53 pour indice de réfraction du verre, j'ai trouvé pour le rapport entre les intensités des vibrations horizontales et verticales: $\frac{56}{44}$, de sorte que 12 pct. de la lumière serait polarisée.

§ 2. En communiquant ses résultats, M. Zeeman a déjà exposé la théorie élémentaire, à l'aide de laquelle on peut expliquer et en partie prédire les phénomènes observés. Quand on ne considère qu'une seule raie spectrale, ce que je ferai dans la suite, il suffit de supposer que chaque molécule ou atome lumineux contient une seule particule mobile et électrisée, un „ion" comme nous l'appellerons. Dès que cet ion est écarté de sa position d'équilibre, il y est ramené par une force „élastique", qui est proportionnelle à la grandeur, mais indépendante de la direction de l'écartement. Tous les mouvements d'un tel ion peuvent être décomposés en des vibrations linéaires, suivant les lignes de force, et des vibrations circulaires dans des sens opposés, perpendiculaires aux lignes de force. La période T de toutes ces vibrations est la même tant qu'il n'y a pas de champ magnétique.

Mais du moment qu'intervient la force magnétique extérieure $\mathfrak{H}$, une nouvelle force agit sur l'ion, qui est proportionnelle à la charge électrique; pour l'unité de charge elle est donnée par le produit vecteur de la vitesse et de la force magnétique extérieure. D'après les observations on doit regarder cette nouvelle force „électro-magnétique" comme bien petite par rapport à la force élastique. Les mouvements compliqués que l'ion peut exécuter maintenant peuvent encore être décomposés de la manière indiquée; or, le calcul nous apprend que la période des vibrations suivant les lignes de force est encore T, mais que la période des vibrations circulaires dans un sens est augmentée d'une quantité $\tau = \frac{e\,\mathfrak{H}}{4\,\pi\,m}\,T^2$, et que celle des vibrations circulaires dans

l'autre sens est diminuée de la même quantité, e désignant la charge et m la masse de l'ion. Le long de la ligne L, les vibrations des ions suivant les lignes de force produisent des vibrations électriques de même direction; les mouvements circulaires produisent au contraire des vibrations électriques qui sont linéaires aussi, mais verticales. Il est donc évident qu'en examinant la lumière à l'aide d'un appareil spectral, on observera un triplet, dont les composantes sont polarisées rectilignement; le plan de polarisation est vertical dans la raie moyenne, et horizontal dans les raies extrêmes.

Représentons par J_2 l'intensité de la raie moyenne et par J_1 et J_3 celles des composantes extrêmes; nous déduisons des expériences de MM. Egoroff et Georgiewsky:

$$J_1 + J_3 > J_2.$$

Je ferai remarquer en passant qu'on peut encore parler des quantités J_1, J_2 et J_3 même quand la force magnétique n'existe pas; c'est à dire qu'on peut encore décomposer de la manière indiquée les mouvements des ions en trois composantes, et considérer les vibrations, qui se propagent dans l'éther, comme résultant de la superposition de trois mouvements, produits par les trois mouvements des ions.

Conformément à cette idée la raie spectrale simple doit être considérée comme résultant de trois raies coïncidentes. Comme il ne peut y avoir d'interférence entre des rayons d'origine toute différente, l'intensité de la raie sera simplement la somme des trois intensités partielles. Entre ces dernières on trouve facilement les relations:

$$J_1 = J_3 = \tfrac{1}{2} J_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

Si maintenant la force magnétique extérieure n'avait pas d'autre effet que de modifier la période de deux des trois espèces de mouvements des ions sans influencer leurs intensités, et si de plus la même relation existait dans le champ magnétique et en dehors du champ entre l'intensité de ces mouvements et l'intensité lumineuse qu'on observe; alors la relation (1) serait évidemment encore vérifiée et le phénomène de la polarisation partielle ne pourrait pas exister. L'une au moins des deux hypothèses doit donc être en défaut. Or, au premier abord, on peut être tenté d'abandonner la première. Pourquoi une force magnétique extérieure, qui peut orienter ou faire naître les courants moléculaires auxquels on attribue l'aimantation, ne serait-elle pas en état de favoriser les

mouvements circulaires dans la flamme plutôt que les mouvements suivant les lignes de force? Cela nous conduirait à une explication bien simple de la polarisation partielle.

Si l'on veut soumettre cette question à un examen mathématique, on sent vivement combien la structure intime de la matière nous est encore cachée. Cependant il y a toujours intérêt à développer les conséquences d'une simple hypothèse comme celle dont il a été question dans le commencement de ce §; je m'en suis donc servi pour déterminer non seulement les périodes, mais aussi les intensités des mouvements des ions dans le champ magnétique.

On trouve les calculs dans les § § 6—8; ils conduisent au résultat suivant: Si, sous l'influence du champ magnétique, les quantités J_1 et J_3 ne sont plus égales à $^1/_2\ J_2$, mais p. e. égales à $^1/_2\ J_2\ (1 + \varepsilon)$ et $^1/_2\ J_2\ (1 + \varepsilon')$, les quantités ε et ε' doivent être du même ordre de grandeur que $\frac{\tau}{T}$. Cette fraction est si petite que les écarts ε et ε' doivent être imperceptibles.

On conçoit facilement qu'en partant d'autres hypothèses on pourrait arriver à favoriser davantage les mouvements circulaires. A toutes ces explications il y a pourtant une même objection. Il semble difficile de s'imaginer que la force magnétique extérieure favorise les mouvements circulaires des ions sans faire prédominer en même temps les mouvements dans l'un ou l'autre des deux sens; en d'autres termes, si dans le champ magnétique les quantitités J_1 et J_3 diffèrent de $^1/_2\ J_2$, il est bien probable que pour les mêmes causes ces deux quantités différeront entre elles.

Les observations n'ont rien appris de tel. D'abord, M. Zeeman a vu les composantes extérieures du triplet avec la même intensité. Ensuite on reconnaîtrait une différence entre J_1 et J_3, en examinant la lumière émise suivant les lignes de force. Les mouvements des ions suivant ces lignes mêmes ne donnent pas de lumière dans cette direction, les mouvements circulaires dextrogyres et lévogyres des ions produisent de la lumière polarisée circulairement en sens opposés. Ainsi l'inégalité en question entraînerait que la lumière fût en partie polarisée *circulairement* et qu'on pût obtenir une polarisation partielle et *rectiligne* au moyen d'une lame quart d'onde. Pas plus que MM. Egoroff et Georgiewsky je n'ai rien pu observer de ce phénomène. Après avoir enlevé l'une des armatures j'ai reçu dans le polariscope les rayons de la

flamme de sodium, qui avaient traversé d'abord le canal creusé dans un des noyaux, et ensuite une lame quart d'onde. Il n'y avait pas trace des franges d'interférence, quoiqu'elles fussent bien distinctes quand on observait dans la direction L, dans les mêmes circonstances, mais sans lame quart d'onde.

§ 3. D'après les considérations précédentes il n'est pas permis d'attribuer le phénomène de MM. Egoroff et Georgiewsky à une influence du champ magnétique sur l'intensité vibratoire des ions eux-mêmes; on est donc amené à admettre que la relation entre l'intensité des mouvements des ions et l'intensité de la lumière émise n'est pas la même dans un champ magnétique et en dehors du champ. En effet, cette relation doit se modifier par ce que les rayons émis par la partie postérieure de la flamme ne sont pas absorbés dans la partie antérieure de la même manière qu'auparavant.

Dans une flamme de sodium ordinaire il y a naturellement une absorption de cette nature, la période T étant la même dans toute l'étendue de la flamme. Si l'on pouvait supprimer totalement ou en partie l'égalité des périodes l'absorption diminuerait, et une plus grande quantité de lumière sortirait de la flamme.

Les phénomènes peuvent réellement s'expliquer de cette façon, du moins quand il est permis de supposer que tout se passe comme si tous les ions vibrants étaient partagés en trois groupes, dont chacun exécute un des trois mouvements, que nous avons distingués au § 2. Pour abréger nous représenterons par A_1, A_2, A_3, (correspondant à J_1, J_2, J_3) les particules de ces trois groupes, de sorte que les particules A_2 exécutent des vibrations suivant les lignes de force. Si nous nous bornons de nouveau à la ligne L, il est évident que, vu la direction des vibrations, les rayons émis par A_2 ne peuvent être absorbés que par A_2, et que les rayons émis par A_1 (avec leurs vibrations verticales) ainsi que ceux émis par A_3 peuvent être absorbés aussi bien par A_1 que par A_3. Par conséquent les absorptions peuvent être représentées convenablement par

$$(A_2, A_2) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$(A_1, A_1), (A_1, A_3), (A_3, A_1), (A_3, A_3) \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

L'intensité des vibrations horizontales est diminuée par la première absorption, celle des vibrations verticales par les quatre autres. Quand

la force magnétique extérieure n'existe pas, toutes ces absorptions ont lieu, puisque toutes les périodes sont égales entre elles; il est clair que l'ensemble des absorptions (3) équivaudra alors à (2), puisque la lumière qui sort de la flamme n'est aucunement polarisée.

La question devient tout autre quand sous l'influence du champ magnétique les périodes de A_1 et A_3 deviennent $T - \tau$ et $T + \tau$. Tandis que l'absorption (2) ne change pas et que par conséquent les vibrations horizontales gardent la même intensité, les absorptions (A_1, A_3) et (A_3, A_1) disparaissent ou du moins diminuent à cause de la différence des périodes, de sorte qu'une partie seulement de (3) subsiste. Par conséquent les vibrations verticales deviennent plus intenses qu'auparavant et la lumière devient partiellement polarisée.

Il est évident aussi que, les absorptions (A_1, A_1) et (A_3, A_3) non modifiées étant égales entre elles, ou peut s'en faut, il n'y aura pas de différence entre les intensités J_1 et J_3. De la même manière on conçoit que la lumière émise suivant les lignes de force ne montrera aucune trace de polarisation circulaire. Car dans ces rayons ce sont de nouveau les absorptions égales (A_1, A_1) et (A_3, A_3) qui restent.

En réalité les ions ne peuvent pas être partagés en trois groupes de la façon indiquée plus haut, puisque ce sont les *mêmes* particules qui exécutent les trois mouvements; les considérations précédentes demantent donc à être confirmées par une théorie plus approfondie. J'ai développé cette théorie aux §§ 10 et 11; j'espère que le développement, quoiqu'il laisse encore à désirer, sera suffisant.

§ 4. On peut décider par l'expérience si le changement dans l'absorption produit par la modification des périodes peut vraiment avoir l'effet que nous lui avons attribué. En mettant derrière la flamme V_1, placée entre les pôles, une seconde flamme de sodium V_2, qui se trouve en dehors du champ, l'absorption que V_1 fait subir aux rayons de V_2 doit être modifiée par le champ magnétique. Comme la période des particules A_2 reste la même, l'absorption des vibrations horizontales ne se modifiera en rien, mais celle des vibrations verticales diminuera. Car les vibrations verticales émises par V_2 n'ont ni la période de A_1 ni celle de A_3. Il faut donc que la lumière de V_2 qui a passé par V_1 (toujours dans la direction L) soit partiellement polarisée de la même façon que la lumière émise par V_1.

L'expérience a confirmé cette prévision. Cette fois j'ai muni l'électro-

aimant d'armatures à faces planes et verticales (hauteur 16 mm., largeur dans la direction L 48 mm.) éloignées l'une de l'autre de 7,5 mm. Avec un courant de 23 amp., l'intensité du champ aura été 13000 environ. Une flamme de BUNSEN assez grande se trouvait dans l'espace entre les pôles; tandis que dans le sens de la hauteur elle dépassait les armatures, elle n'occupait que la moitié de leur largeur dans la direction L. Ainsi, malgré ses propriétés diamagnétiques, la flamme ne quittait pas l'espace entre les pôles. Toutefois la forme de la flamme se modifiait, et il en était de même de la distribution de la lumière du sodium. La couleur jaune ne s'observait pas dans le voisinage immédiat du fer; entre les armatures une langue jaune s'élevait, séparée par une lumière bleue des parties jaunes de la flamme au-dessus des armatures. Quand l'électro-aimant était excité, la langue jaune était déprimée pour ainsi dire; cette dépression était quelquefois si forte, que tout l'espace entre les pôles devenait bleu. Avec une quantité suffisante de sel marin on pouvait cependant conserver assez de lumière du sodium, du moins dans la partie inférieure du champ.

Muni du polariscope j'ai regardé à travers cette région inférieure l'ouverture ronde d'un diaphragme; une seconde flamme V_2 de BUNSEN avec du sel marin était placée derrière cette ouverture. Comme le polariscope était éloigné de 1,2 m. environ de ce diaphragme, les bords s'observaient assez nettement; du reste, j'avais fait en sorte que dans une partie du champ on observât encore à côté de l'ouverture la flamme V_1 seule.

En faisant agir l'électro-aimant j'ai vu paraître les franges d'interférence dans cette partie du champ, mais sur l'image de l'ouverture ronde j'ai reconnu aussi des franges, qui prouvaient la polarisation partielle dont nous avons parlé au commencement de ce paragraphe.

C'était bien en effet la polarisation partielle de la lumière émise par V_2 qui donnait lieu à ces franges. J'ai pu m'en convaincre en donnant à cette flamme une intensité suffisante. L'ouverture circulaire s'observait alors avec une intensité beaucoup plus grande que les parties voisines de V_1, et les franges sur l'ouverture étaient beaucoup plus distinctes que les franges voisines; elles étaient donc dues à la lumière intense de la flamme postérieure.

Il était même possible de reconnaître les bandes sur l'ouverture, quand sous l'influence de l'électro-aimant la quantité de sodium dans la flamme antérieure était réduite au point qu'on y pouvait à peine observer les franges après avoir ôté la flamme V_2.

Que ce sont les vibrations *verticales* qui l'emportent sur les vibrations horizontales, c'est ce qu'on reconnaît à la position des franges observées dans la lumière de V_2 par rapport au point d'intersection des fils du réticule. Cela se déduit aussi de ce que les franges obscures sur l'ouverture circulaire sont dans le prolongement de celles qu'on voit à côté, sur la flamme V_1. [1])

§ 5. Cependant ces phénomènes ne s'observaient pas toujours. Dans certaines circonstances, en me servant d'un des deux moyens dont je viens de parler, j'ai trouvé que la lumière de V_2 était bien polarisée partiellement après avoir passé par V_1, mais que c'étaient précisément les vibrations *horizontales* qui prédominaient. A mon avis on doit attribuer ce phénomène à ce que la lumière de V_2 n'est pas absolument homogène. S'il existait dans V_2 des vibrations, dont les périodes occupent un intervalle plus étendu que de $T - \tau$ à $T + \tau$, si, en d'autres termes, la bande spectrale de la flamme postérieure était si large qu'elle couvrirait tout le triplet de la flamme antérieure, il est évident que les particules A_1 de même que les particules A_3 dans la flamme V_1 prendraient encore part à l'absorption; et comme celle-ci se ferait sentir dans *deux* espèces de lumière pour ce qui concerne les vibrations verticales et dans *une* espèce seulement pour ce qui concerne les vibrations horizontales, l'absorption totale des vibrations verticales pourrait bien prédominer. Je n'ai pas étudié complètement ce nouveau phénomène; cependant j'ai fait quelques expériences qui justifient l'explication donnée; on obtient ce phénomène, soit en diminuant l'intensité du champ magnétique, soit en élevant la température de la flamme postérieure. La première action rapproche les composantes du triplet, la dernière élargit la raie spectrale de la flamme postérieure. Voici un exemple: quand la distance des armatures était portée à 14 mm., les franges étaient beaucoup moins distinctes mais se trouvaient encore, par rapport au réticule, dans la position des expériences précédentes; le phénomène se renversait alors, quand on substituait à la flamme postérieure une autre dans laquelle on soufflait de l'oxygène. Lorsque j'ai observé pour la première fois une flamme pareille à travers une flamme de BUNSEN placée dans un champ magnétique, j'ai fait usage du simple polariscope de

---

[1]) M. ZEEMAN m'a communiqué qu'il a répété ces observations, avec le même résultat.

Savart dont j'ai parlé au § 1. Les franges sur la flamme oxygénée ne se trouvaient pas dans le prolongement des franges sur l'image de V_1 observée à côté, mais alternaient avec elles.

Il est évident que l'imparfaite homogénéité de la lumière de V_1 doit avoir également une influence, aussi bien dans les expériences avec deux flammes que dans l'expérience avec la flamme V_1 seule. Aussi MM. Egoroff et Georgiewsky ont-ils trouvé que la polarisation partielle dépend à un assez haut degré de la température de la flamme.

Enfin la question se présente de savoir si *toutes* les expériences faites par ces physiciens avec diverses sources lumineuses (entre autres avec des étincelles électriques) peuvent être expliquées de la manière indiquée. C'est ce que je ne puis décider, mais mon explication est rendue probable par leur remarque, que la polarisation partielle s'observe le mieux dans les raies spectrales qui se renversent le plus facilement; car la lumière de ces raies doit être telle que pour l'une ou l'autre raison l'absorption s'y fait le plus fortement sentir.

Si la lumière dont on se sert n'est pas suffisamment homogène, l'absorption changée par la modification des périodes pourra aussi jouer un rôle dans les expériences de M. Zeeman sur la modification des raies spectrales. Il est probable que quelque chose de semblable est entré en jeu dans les modifications assez compliquées des raies *Na*, décrites par M. Lodge.

§ 6. *Considérations sur le mouvement des ions dans un champ magnétique.* Considérons un champ homogène et constant, et donnons à la force magnétique $\mathfrak{H}$ la direction de l'axe des z. Nous choisissons comme origine des coordonnées la position d'équilibre de l'ion considéré.

Représentons par m la masse, par e la charge électrique, et par $m a^2 r$ la force élastique pour un écart r.

Si l'on pose encore

$$\frac{e\mathfrak{H}}{m} = b,$$

les équations du mouvement sont:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -a^2x + b\frac{dy}{dt}, \quad \frac{d^2y}{dt^2} = -a^2y - b\frac{dx}{dt}, \quad \frac{d^2z}{dt^2} = -a^2z \ldots (4).$$

La solution générale est:

$$x = \quad C_1 \cos(n_1 t + p_1) + C_3 \cos(n_3 t + p_3),$$
$$y = -C_1 \sin(n_1 t + p_1) + C_3 \sin(n_3 t + p_3),$$
$$z = \quad C_2 \cos(at + p_2),$$

où

$$n_1 = \frac{1}{2} b + \sqrt{a^2 + \tfrac{1}{4} b^2}, \quad n_3 = -\frac{1}{2} b + \sqrt{a^2 + \tfrac{1}{4} b^2}.$$

Les indices 1, 2 et 3 correspondent à ceux dont je me suis servi précédemment.

Dans tous les champs réalisables les observations ont montré que $\frac{b}{a}$ est une fraction très petite. Si on en néglige le carré on trouve

$$n_1 = a + \frac{1}{2} b, \qquad n_3 = a - \frac{1}{2} b,$$

d'où l'on déduit facilement la valeur de τ donnée au § 2.

Nous représenterons par α, β, γ les valeurs initiales de x, y, z pour un moment que nous indiquerons par t_1, et par u, v, w les valeurs initiales des vitesses. On trouve en déterminant les constantes d'intégration C et p

$$C_1^2 = \frac{1}{4}\left(1 - \frac{b}{a}\right)(\alpha^2 + \beta^2) - \left(1 - \frac{b}{2a}\right)\frac{\alpha v - \beta u}{2a} + \frac{u^2 + v^2}{4a^2},$$
$$C_3^2 = \frac{1}{4}\left(1 + \frac{b}{a}\right)(\alpha^2 + \beta^2) + \left(1 + \frac{b}{2a}\right)\frac{\alpha v - \beta u}{2a} + \frac{u^2 + v^2}{4a^2},$$
$$C_2^2 = \gamma^2 + \frac{w^2}{a^2}.$$

Chacune des parties indiquées par 1, 2 ou 3 donne lieu à un mouvement lumineux se propageant suivant la ligne L. Nous savons que les mouvements circulaires 1 et 3 peuvent être décomposés en des vibrations linéaires suivant L et en d'autres linéaires aussi mais verticales, et que la dernière composante seule entre en ligne de compte quand on considère le rayonnement suivant L. Il est donc permis de considérer les trois intensités comme proportionnelles à C_1^2, C_2^2 et C_3^2 [1]); par conséquent les intensités totales, que nous avons représentées par J_1, J_2 et J_3, sont proportionnelles à ΣC_1^2, ΣC_2^2, ΣC_3^2. Le signe Σ se rapporte à toutes les molécules qui prennent part à l'émission.

Or, ces dernières différant entre elles par la grandeur et la direction

[1]) La différence entre les périodes étant extrêmement petite, il est permis de ne pas tenir compte de ce que dans les différentes espèces de lumière l'intensité subjective n'est pas la même fonction de l'amplitude.

de leurs déplacements et vitesses initiaux, on peut considérer d'abord la manière dont les différents déplacements sont répartis parmi les particules et ensuite le mode de distribution des vitesses par rapport à la direction de l'écart. Pour abréger, j'appellerai *isotrope* un état de choses ayant le caractère suivant :

1. Les écarts (α, β, γ) ont toutes les directions possibles.

2. Un déplacement déterminé ayant été choisi, les ions qui le possèdent ont des vitesses qui sont distribuées symétriquement par rapport à la direction du déplacement.

3. Cette distribution des vitesses par rapport à la direction du déplacement est indépendante de cette direction elle-même.

Cela posé, on peut faire deux hypothèses différentes.

§ 7. *a.* Supposons d'abord que le champ magnétique existe déjà au moment t_1 et que, à ce moment, la distribution des écarts et des vitesses soit isotrope. On aura alors

$$\begin{aligned} \Sigma\,(\alpha\, v - \beta\, u) &= 0, \\ \Sigma\, \alpha^2 = \Sigma\, \beta^2 &= \Sigma\, \gamma^2, \\ \Sigma\, u^2 = \Sigma\, v^2 &= \Sigma\, w^2, \end{aligned}$$

et par conséquent

$$\left.\begin{aligned} \Sigma\, C_1^{\,2} &= \frac{1}{2}\left(1 - \frac{b}{a}\right) \Sigma\, \gamma^2 + \frac{1}{2\,a^2}\, \Sigma\, w^2, \\ \Sigma\, C_3^{\,2} &= \frac{1}{2}\left(1 + \frac{b}{a}\right) \Sigma\, \gamma^2 + \frac{1}{2\,a^2}\, \Sigma\, w^2, \\ \Sigma\, C_2^{\,2} &= \Sigma\, \gamma^2 + \frac{1}{a^2}\, \Sigma\, w^2. \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots (5)$$

Il y aurait donc égalité entre J_2 et $J_1 + J_3$, tandis que les intensités J_1 et J_3 différeraient entre elles d'une quantité de l'ordre indiqué au § 2.

b. Figurons nous en second lieu que l'état de mouvement soit isotrope avant l'excitation de l'électro-aimant, que cette excitation commence au temps $t = 0$ et soit terminée au temps $t = \vartheta$, et que durant cet intervalle chaque ion puisse se mouvoir librement sous l'influence de la force élastique et de l'action du champ magnétique. Alors, quand la force magnétique est devenue constante, le mouvement ne sera plus isotrope, et les équations (5) ne seront plus applicables à l'état final.

En effet, tant que la force magnétique n'est pas devenue constante, les équations (4) sont incomplètes; il y faut introduire de nouveaux termes, correspondant aux forces d'induction qui agissent sur les ions dans un champ variable.

Pour ne pas trop compliquer le problème, je suppose un champ magnétique symétrique par rapport à l'axe OZ; de sorte que toutes les lignes de force magnétique se trouvent dans des plans passant par cet axe, et que la distribution de la force magnétique est la même dans chacun de ces plans. L'axe OZ lui-même est aussi une ligne de force. Il résulte des équations du champ électro-magnétique que le déplacement diélectrique dans l'éther est alors distribué symétriquement par rapport à l'axe OZ, et cela de telle manière qu'il est partout perpendiculaire aux plans dont je viens de parler. Dans le voisinage immédiat d'un point O de l'axe OZ ses composantes sont

$$\mathfrak{d}_x = \frac{1}{8\pi V^2}\, y\, \dot{\mathfrak{H}}_z\,, \quad \mathfrak{d}_y = -\frac{1}{8\pi V^2}\, x\, \dot{\mathfrak{H}}_z\,, \quad \mathfrak{d}_z = 0\,,$$

où $\mathfrak{H}_z$ indique la force magnétique au point O. Dans ces formules toutes les quantités ont été exprimées en unités électro-magnétiques, tandis que V est la vitesse de la lumière.

Dans tout ce qui précède j'avais en vue le champ tel qu'il serait si la flamme ne contenait aucun ion. Je suppose qu'il est permis de négliger les modifications dont les ions eux-mêmes sont la cause. Dans ce cas la force que subit un ion ayant la vitesse $\mathfrak{v}$ peut être représentée par [1])

$$e\,[\mathfrak{v}\,.\,\mathfrak{H}] + 4\pi V^2 e\, \mathfrak{d}.$$

Si la position d'équilibre de l'ion se trouve à l'origine des coordonnées [2]), et si l'on tient compte de la petitesse des écarts x, y, z, on trouve pour les deux premières équations du mouvement:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -a^2 x + b\frac{dy}{dt} + \frac{1}{2}\frac{db}{dt}\, y\,, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -a^2 y - b\frac{dx}{dt} - \frac{1}{2}\frac{db}{dt}\, x \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

---

[1]) Voir p. e. mon travail „Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern," p. 21. $[\mathfrak{v}\,.\,\mathfrak{H}]$ désigne le produit vecteur de la vitesse $\mathfrak{v}$ et de $\mathfrak{H}$.

[2]) Il est bien permis d'admettre que les résultats des considérations suivantes sont encore applicables à des particules hors de l'axe du champ.

Or, conformément à ce qui a été dit plus haut, nous supposerons que la quantité $b = \frac{e\,\mathfrak{H}_z}{m}$ a la valeur zéro jusqu'au temps $t = 0$, et qu'ensuite elle va en croissant pendant un intervalle $\mathfrak{T}$ jusqu'à la valeur b qui reste désormais constante. Jusqu'au temps $t = 0$ on peut décomposer le mouvement de l'ion dans le plan xy en deux mouvements circulaires:

$$x_1 = C_1 \cos(at + p_1),\ y_1 = -C_1 \sin(at + p_1) \ldots\ldots (8)$$

et

$$x_3 = C_3 \cos(at + p_3),\ y_3 = C_3 \sin(at + p_3) \ldots\ldots\ldots (9)$$

Nous avons à chercher maintenant ce que sera devenu chacun de ces mouvements après le temps $\mathfrak{T}$.

Pour cela nous nous servirons de deux équations déduites de (6) et (7). La première se trouve en multipliant l'équation (6) par y, l'équation (7) par x, retranchant (7) de (6), et intégrant ensuite par rapport à t. La deuxième se trouve aussi en intégrant par rapport à t, mais après avoir additionné les deux équations, multipliées auparavant, la première par $\frac{dx}{dt}$ et la seconde par $\frac{dy}{dt}$. On trouve ainsi, quand on représente par K une constante:

$$y\frac{dx}{dt} - x\frac{dy}{dt} = \frac{1}{2}b(x^2 + y^2) + K \ldots\ldots\ldots (10)$$

et

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = -a^2(x^2 + y^2) + Kb + \frac{1}{2}\int b\frac{db}{dt}(x^2 + y^2)\,dt \ldots (11)$$

En déduisant la dernière équation, on y a substitué la valeur de $y\frac{dx}{dt} - x\frac{dy}{dt}$ qu'on tire de la première.

§ 8. Supposons maintenant que jusqu'au temps $t = 0$ le mouvement (8) seul existe. Le mouvement qui en résulte après le temps $t = \mathfrak{T}$ peut en tout cas (voir § 6) être représenté par des formules de la forme:

$$\left.\begin{aligned} x &= D_1 \cos(n_1 t + q_1) + E_3 \cos(n_3 t + r_3), \\ y &= -D_1 \sin(n_1 t + q_1) + E_3 \sin(n_3 t + r_3), \end{aligned}\right\} \ldots (12)$$

où D_1, E_3, q_1 et r_3 sont des constantes.

Pour les déterminer autant que possible, j'ai d'abord appliqué l'équation (10) à deux moments, l'un immédiatement avant et l'autre immédiatement après l'intervalle considéré, et j'ai retranché l'une de l'autre les équations obtennes. Ensuite j'ai opéré de la même manière avec la formule (11), après y avoir substitué la valeur de K qu'on tire de l'équation (10), appliquée au temps $t = 0$. J'ai trouvé ainsi, en tenant compte des valeurs de n_1 et n_3,

$$D_1^2\left(n_1 - \frac{1}{2}\,\mathrm{b}\right) - E_3^2\left(n_3 + \frac{1}{2}\,\mathrm{b}\right) = a\,C_1^2, \ldots\ldots (13)$$

$$D_1^2(n_1^2 + a^2) + E_3^2(n_3^2 + a^2) = 2\,a^2\,C_1^2 + a\mathrm{b}\,C_1^2 + \\ + \frac{1}{2}\int_0^{\vartheta} b\,\frac{db}{dt}(x^2 + y^2)\,dt \ldots (14)$$

Or, la somme $x^2 + y^2$, égale à C_1^2 jusqu'au temps $t = 0$, ne s'éloignera guère de cette valeur pendant l'intervalle ϑ; par conséquent $\frac{1}{4}\,\mathrm{b}^2\,C_1^2$ sera une valeur approchée du dernier terme de l'équation (14), et, si nous représentons ce terme par $\varepsilon\,\mathrm{b}^2\,C_1^2$, le coefficient ε sera peu différent de $\frac{1}{4}$.

Cela posé, les équations (13) et (14) nous fournissent les valeurs suivantes pour les carrés des amplitudes:

$$D_1^2 = \frac{1}{2}\left\{\frac{2\,a^2 + \varepsilon\,\mathrm{b}^2}{2\,a^2 + \frac{1}{2}\,\mathrm{b}^2} + \frac{a}{\sqrt{a^2 + \frac{1}{4}\,\mathrm{b}^2}}\right\} C_1^2,$$

$$E_3^2 = \frac{1}{2}\left\{\frac{2\,a^2 + \varepsilon\,\mathrm{b}^2}{2\,a^2 + \frac{1}{2}\,\mathrm{b}^2} - \frac{a}{\sqrt{a^2 + \frac{1}{4}\,\mathrm{b}^2}}\right\} C_1^2.$$

Il en résulte que D_1 est presque égal à C_1 et que E_3 est très petit. La différence entre D_1 et C_1 est de l'ordre $\frac{\mathrm{b}^2}{a^2}\,C_1$, et E_3 est de l'ordre $\frac{\mathrm{b}}{a}\,C_1$.

Jusqu'ici il était question du mouvement (8). Le mouvement (9) peut être traité de la même manière. Si nous supposons qu'après l'intervalle ϑ il est devenu:

$$\left.\begin{aligned} x &= E_1\,\cos(n_1\,t + r_1) + D_3\,\cos(n_3\,t + q_3), \\ y &= -E_1\,\sin(n_1\,t + r_1) + D_3\,\sin(n_3\,t + q_3), \end{aligned}\right\} \ldots (15)$$

on trouve que E_1 est de l'ordre $\frac{b}{a} C_3$, et que la différence entre D_3 et C_3 est de l'ordre $\frac{b^2}{a^2} C_3$.

Si, avant l'intervalle ϑ, les mouvements (8) et (9) existent simultanément, il en sera de même des mouvements (12) et (15) après cet intervalle. En somme on pourra écrire:

$$x = \quad C_1' \cos(n_1 t + s_1) + C_3' \cos(n_3 t + s_3),$$
$$y = - C_1' \sin(n_1 t + s_1) + C_3' \sin(n_3 t + s_3),$$

où le mouvement de l'amplitude C_1' résulte des vibrations avec les amplitudes D_1 et E_1, tandis que le mouvement de l'amplitude C_3' résulte de celles avec les amplitudes D_3 et E_3. Comme il était impossible de calculer les phases, nous ne pouvons pas donner exactement les valeurs de C_1' et C_3', mais il résulte du raisonnement précédent que ces amplitudes ne diffèrent de C_1 et C_3 que de quantités de l'ordre $\frac{b}{a}$. Par conséquent, les valeurs des intensités J_1 et J_3 après le temps ϑ, qui sont déterminées par $\Sigma\, C_1'^2$ et $\Sigma\, C_3'^2$ (§ 6), ont conservé à peu près leurs valeurs originales, qui étaient égales à $\frac{1}{2} J_2$; les écarts sont de l'ordre de grandeur qui a été indiqué au § 2.

§ 9. On pourrait croire au premier abord que c'est la seconde des hypothèses *a* et *b* (§§ 7 et 8) qui s'accorde le mieux avec la réalité, attendu qu'elle tient compte de ce qui se passe pendant l'excitation du champ. Cependant, en y réfléchissant, on s'assure qu'il n'en est rien et que c'est précisément la première hypothèse qui doit donner les meilleurs résultats. En effet, dans les calculs précédents il a été supposé que, pendant tout l'espace de temps ϑ, les ions se meuvent conformément aux équations (6) et (7). En réalité les choses se passent tout autrement. Il y a entre les molécules de la flamme des chocs perpétuels, qui, pour une molécule déterminée, comptent par millions par seconde et dont un nombre énorme aura lieu pendant le temps ϑ. A ce qu'il me semble, il faut se figurer qu'à chaque collision le mouvement vibratoire d'un ion change complètement de direction et de phase[1]).

[1]) M. Michelson a démontré que cette hypothèse conduit à une explication suffisante de l'élargissement des raies spectrales résultant d'un accroissement de la densité.

En d'autres termes, les vibrations *se renouvellent* sans cesse, ce qui évidemment rendra illusoire les calculs des §§ précédents, et empêchera les forces d'induction d'exercer une influence tant soit peu grande. Il est donc peu probable que le mouvement à la fin de l'intervalle $\mathfrak{T}$ s'écarte sensiblement d'un mouvement isotrope (§ 6) et même, si cela était, le renouvellement des vibrations continuera encore après cet intervalle et finira par effacer plus ou moins l'effet des forces d'induction.

Quoi qu'il en soit, il est bien certain que dans les hypothèses que nous venons d'examiner, il n'y a pas lieu d'admettre une différence appréciable entre J_2 et $J_1 + J_3$.

§ 10. *Remarques sur l'absorption.*

On connaît la représentation qu'on s'est faite depuis longtemps de ce qui se passe dans une masse gazeuse absorbante et il suffira ici de préciser un peu cette explication en appliquant, d'une part la théorie électromagnétique de la lumière, et d'autre part la théorie cinétique des gaz. Un ion qui se trouve sur le trajet d'un faisceau de lumière, c'est-à-dire dans un espace où il y a un déplacement diélectrique périodique, subira une force qui peut être représentée à chaque instant par $4\pi V^2 e \mathfrak{d}$, si e est la charge de la particule et $\mathfrak{d}$ le déplacement diélectrique. Cette force a la période de la lumière incidente. Sous son influence la particule se mettra à osciller; elle atteindra une amplitude d'autant plus grande qu'il y a une plus petite différence entre la période de la force extérieure et celle des vibrations propres dont l'ion est capable en vertu de la force élastique qui tend à le ramener vers la position d'équilibre.

Dans le cas d'égalité des deux périodes, l'amplitude devrait croître indéfiniment s'il n'y avait que cette force élastique et la force extérieure. En réalité cependant une telle résonance qui conduirait à une amplitude infiniment grande ne pourra exister; il y aura toujours quelque „résistance", qui, tout en s'opposant à l'accroissement de l'amplitude, convertit en un mouvement irrégulier, je veux dire en chaleur, les vibrations régulières excitées par la résonance. C'est précisément cette transformation en chaleur d'une partie de l'énergie incidente qui constitue l'absorption.

Pour se faire une idée du mécanisme de la résistance on se rappellera que les molécules s'entrechoquent continuellement. Conformément à ce qui a été admis au § précédent on peut se figurer que ce n'est que

pendant l'intervalle θ de deux collisions successives que la force extérieure a libre jeu. En effet, une vibration qui existe déjà peut être tout aussi bien affaiblie que renforcée par une force de la même période; cela dépend de la phase. Si de nombreux ions sont soumis à une même force extérieure il y en aura dont le mouvement continuera à être augmenté même après un choc, mais d'autres sortiront d'une rencontre avec des phases telles que leur mouvement s'affaiblira. En somme tout se passera comme si les ions perdaient complètement leur mouvement toutes les fois qu'il y a une collision.

Pour le but que je me suis proposé il n'est pas nécessaire de développer une théorie complète basée sur ces idées. Remarquons seulement qu'une mesure de l'absorption peut être trouvée dans la quantité de chaleur développée, et que cette dernière de son côté est équivalente au travail des forces extérieures agissant sur les ions. La chose devient encore plus simple si on veut comparer l'absorption qui a lieu dans un champ magnétique à celle qui existe en dehors d'un tel champ, la densité du gaz et la valeur moyenne du temps θ étant les mêmes dans les deux cas; on pourra alors se borner à calculer *pour un seul intervalle* θ le travail de la force extérieure qui sollicite *un seul ion*. D'ailleurs, comme il s'agit de considérer l'absorption à égale intensité de la lumière incidente, nous donnerons à cette force la même amplitude dans les deux cas.

§ 11. Commençons par l'absorption dans le champ magnétique et considérons spécialement les rayons, qui sortent de la partie postérieure de la flamme dans la direction L, et qui appartiennent à la première composante du triplet. A cause de l'existence de ces rayons il agira sur un des ions dans la partie antérieure de la flamme une force verticale qui peut s'écrire

$$m\,k \cos n_1\, t \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (16).$$

Par conséquent les équations du mouvement de cet ion seront

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -a^2x + b\frac{dy}{dt} + k \cos n_1\, t, \ldots\ldots\ldots\ldots (17)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -a^2y - b\frac{dx}{dt} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

quand on donne à l'axe des x la direction verticale.

La solution générale est

$$x = \frac{kt}{4\sqrt{a^2 + \frac{1}{4}b^2}} \sin n_1 t - \frac{k}{2\,b\,n_1} \cos n_1 t + C_1 \cos(n_1 t + p_1) + \\ + C_3 \cos(n_3 t + p_3),$$

$$y = \frac{kt}{4\sqrt{a^2 + \frac{1}{4}b^2}} \cos n_1 t - C_1 \sin(n_1 t + p_1) + C_3 \sin(n_3 t + p_3)$$

et le travail de la force extérieure pendant l'espace de temps de 0 à θ se calcule par la formule

$$A = \int_0^\theta m\,k \cos n_1 t \frac{dx}{dt} dt.$$

Or, l'intervalle θ comprenant *un très grand nombre de périodes*, il est permis de ne garder dans l'expression pour $\frac{dx}{dt}$ que le seul terme

$$\frac{k\,n_1\,t}{4\sqrt{a^2 + \frac{1}{4}b^2}} \cos n_1 t,$$

de sorte qu'on a à peu près

$$A = \frac{m\,k^2 n_1}{4\sqrt{a^2 + \frac{1}{4}b^2}} \int_0^\theta t \cos^2 n_1 t\,dt,$$

ou bien, en négligeant de nouveau de très petites quantités,

$$A = \frac{1}{16} m\,k^2\,\theta^2.$$

Dans le cas contraire où il n'y a pas de champ magnétique, il faut remplacer l'expression (16) par

$$m\,k \cos a\,t.$$

L'équation différentielle devient alors

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -a^2 x + k \cos at.$$

Elle admet la solution

$$x = \frac{k\,t}{2a} \sin at + C \cos(at + p),$$

d'où l'on déduit par des raisonnements semblables à ceux qu'on vient de lire, l'expression suivante pour le travail cherché:

$$A' = \frac{1}{8} m k^2 \theta^2.$$

Des considérations tout à fait analogues s'appliquent aux rayons appartenant à la troisième composante du triplet; les valeurs de A et A' montrent donc que l'absorption des vibrations verticales se trouve réellement diminuée par l'influence du champ magnétique.

DE L'ÉQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES DE TROIS CONSTITUANTS, AVEC DEUX PHASES LIQUIDES POSSIBLES

II. Exemples expérimentaux. [1])

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Introduction.

Dans les déductions théoriques de mon précédent travail [1]), je me suis borné au cas où il n'y a qu'une phase solide unique et où cette phase est un des constituants. Avant de continuer ces développements, je me propose de communiquer les résultats de recherches expérimentales touchant un cas d'équilibre, dans lequel au-dessous d'une température déterminée il se forme *deux* phases solides, et *une seule* phase solide seulement au-dessus de cette température.

Il s'agit de l'équilibre dans le système: eau, chlorure de sodium et succinonitrile, que je désignerai ci-dessous pour abréger par „nitrile" tout court. Ce système est constitué des deux systèmes de deux corps suivent:

H_2O et $NaCl$
et H_2O et le nitrile.

L'équilibre entre H_2O et $NaCl$ est connu. Comme toutefois l'équilibre entre H_2O et le nitrile ne l'est pas, j'ai commencé par déterminer ce dernier.

L'analyse d'une solution composée uniquement d'eau et de nitrile s'est faite en desséchant sur l'acide sulfurique, jusqu'au poids sensiblement constant, une quantité de solution prise au moyen d'un pipette.

---

[1]) Voir le tome I de la 2e série du présent recueil, pp. 411 ssv.

Le poids ne peut devenir absolument constant, puisque le nitrile est légèrement volatil même à température ordinaire.

Dans les solutions renfermant aussi $NaCl$, le nitrile fut saponifié par ébullition avec une forte lessive de potasse, et l'ammoniaque titrée après distillation au moyen de H_2SO_4 aq.

Le chlorure de sodium fut déterminé volumétriquement au moyen d'une solution de nitrate d'argent. Les déterminations du nitrile ne sont probablement pas toujours tout à fait exactes, car les analyses d'une seule et même solution ont donné parfois quelques centièmes de différence. Mais d'autres fois les résultats ont été parfaitement concordants. Il est d'ailleurs difficile d'opérer toujours avec du nitrile complètement pur, parce que les solutions, quand on s'en sert longtemps, brunissent, et que la teneur en potasse des tubes de verre où l'on opère agit aussi sur le nitrile.

Quand le liquide se sépare en deux couches liquides, on peut sans peine prendre au moyen d'une pipette une portion de la couche supérieure. Pour prélever du liquide de la couche inférieure, la pipette fut fermée à la lampe inférieurement, et le bout cassé dans la couche inférieure.

A. Eau et succinonitrile.

Dans la fig. 1 les résultats pour l'eau et le nitrile seuls sont exprimés par les courbes x ou ae_1, y_1 ou e_1q, y' ou $e'q$ et z ou $e's$. On porte sur

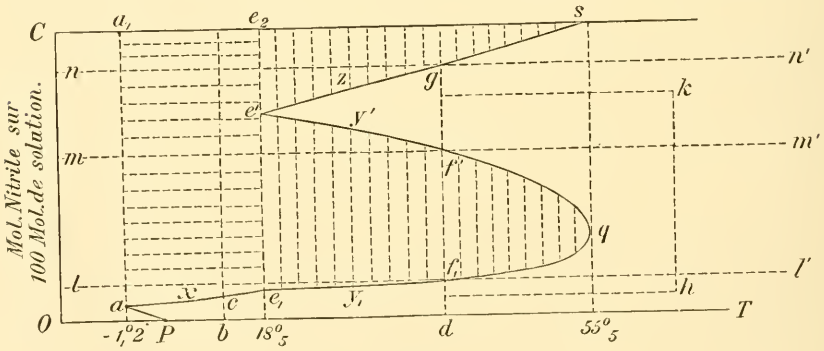


Fig. 1.

l'axe OT la température, sur l'axe OC la composition des solutions. Cette composition est donnée en molécules de nitrile sur 100 mol. de

nitrile et d'eau réunis. La fig. 1 est purement schématique; le tableau I donne les résultats des diverses analyses.

La courbe x exprime les compositions des solutions pour l'équilibre $L + N_1$ où L représente la phase liquide et N le nitrile solide. Quand on refroidit ce système, on arrive à une température où il cristallise de la glace; c'est donc la température cryohydratique (où prennent naissance les phases L + glace $\pm$ N). Elle est d'environ — 1,2°. Le point a (fig. 1) donne la composition de la solution à cette température.

Tableau I.

Composition des solutions de nitrile et d'eau seuls: nitrile en molécules sur 100 molécules totales.

		Phase solide: nitrile.			
Point a	— 1,2°	1,29	Point e'		± 72
	0°	1,36		24°	76,6
	17°	2,3		29—30°	81,2
„ e_1	18,5°	± 2,5		± 54,5°	100
		Phases liquides: $L_1 + L'$.			
		L_1			L'
Point e_1	18,5°	± 2,5	Point e'	18,5°	± 72
	20°	2,7		20°	70,7
	39°	—		39°	56,4
	45°	5,97		45°	—
	53,5°	10,04		53,5°	30,7
	55°	13,2		55°	27,6

Comme j'ai toujours opéré sous pression constante (une atmosphère), j'ai négligé partout la phase gazeuse. A proprement parler, le point cryohydratique n'est donc pas un point quadruple. Mais en pratique la composition de la solution et la température ne différeront que très peu de ces mêmes quantités au véritable point quadruple. La même remarque s'applique également aux autres points quadruples et quintuples dont il doit encore être question [1]).

[1]) Voir, pour plus de détails, Bakhuis Roozeboom, *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 8, p. 504.

Quand on chauffe, il s'accomplit en ce point cryohydratique la réaction suivante:

$$\text{Glace} + N \longrightarrow L;$$

de manière qu'à température plus élevée on observe les équilibres

$$N + L \text{ et Glace} + L.$$

Ce dernier équilibre, représenté dans la figure par ap, doit naturellement se terminer à 0° en un point situé sur l'axe OT; le premier est représenté dans la figure par la courbe x.

Suivons cette dernière dans le sens des températures croissantes; nous verrons vers 18,5° apparaître un point quadruple avec les phases

$$N + L_1 + L',$$

L_1 et L' étant deux phases liquides.

Quand on chauffe, la réaction en ce point quadruple est la suivante:

$$N + L_1 \longrightarrow L',$$

L_1 représentant la phase liquide renfermant la plus petite quantité de nitrile, et L' la phase qui en renferme le plus. [1])

En vertu de la réaction précédente, nous observons donc à basse température l'équilibre $N + L_1$, dont il a déjà été question; à température élevée, nous observons les équilibres

$$N + L' \text{ et } L_1 + L'.$$

La composition des deux couches liquides qui prennent naissance en ce point quadruple, est représentée dans la figure par e_1; $e'e_1$ exprime la composition de L_1 et e' celle de L'.

Considérons l'équilibre $N + L'$, représenté dans la figure par la courbe z; cette courbe part du point e' et se termine en s, point de fusion du nitril pur.

Entre la température cryohydratique et la température de fusion, il existe donc toujours une solution, qui peut être en équilibre avec du nitrile solide. Toutefois ces solutions ne forment pas ici une seule courbe continue, mais deux courbes complètement distinctes x et z, dont l'une x correspond à une faible teneur, l'autre z à une très forte teneur en nitrile (voir Tabl. I).

---

[1]) Dans la nomenclature ordinaire L_1 est la solution saturée de nitrile dans l'eau, L' celle de l'eau dans le nitrile.

Considérons à présent l'équilibre $L_1 + L'$. Comme celui-ci se compose de deux couches liquides, il s'exprime par les deux courbes y_1 et y'. La première courbe, savoir y_1, a son origine en e_1; la deuxième courbe y' part du point e', et l'une et l'autre se rapprochent de plus en plus dans le sens des températures croissantes (voir Tabl. I), pour se rejoindre finalement en q, à la température du mélange critique, environ 55,5°.

Vers 42°, on observe que L_1 et L' acquièrent le même poids spécifique; au-dessous de cette température L' (c.-à-d. la solution renfermant le plus de nitrile) est la plus lourde; au-dessus de cette température elle est la plus légère et flotte sur L_1.

A 42° on possède donc deux solutions, formées l'une et l'autre des mêmes constituants: eau et nitrile, et de même volume moléculaire, mais non miscibles.

J'ai observé le même cas chez les trois constituants eau, nitrile et *NaCl*, et aussi dans l'équilibre eau, éther et nitrile, où il y a formation de trois couches liquides et dont je parlerai plus en détail ci-dessous.

Il est à présent très simple de déduire de la fig. 1 ce qui doit arriver, quand on mélange de l'eau et du nitrile dans une proportion déterminée, et de même quand on chauffe ou refroidit une solution, etc. La figure montre que toutes les solutions dans l'intérieur de $e_1 q e'$ se séparent en deux couches. Les solutions dans l'intérieur de $e' s e_2$ se scindent en nitrile solide et une solution de la courbe z, celles dans l'intérieur de $a e_1 e_2 a_1$ se scindent également en nitrile solide et une solution de la courbe x, tandis que les points enfermés par $COpaa_1$ expriment des mélanges de nitrile solide et de glace. Tous les autres points de la figure indiquent des solutions homogènes.

Portons à une température constante, inférieure à 18,5°, du nitrile dans l'eau pure; la composition de l'eau sera naturellement exprimée par un point de la droite OT. Soit b ce point. L'addition de nitrile fera monter sur le ligne bc le point exprimant la solution nouvelle. Aussi longtemps que ce point n'a pas atteint c, la solution n'est pas saturée; au-delà de c, et quand la solution est donc saturée, l'addition ultérieure de nitrile ne modifie plus la solution, mais le nitrile ajouté reste comme phase solide. Les phénomènes sont tout différents au-dessus de 18,5°. Soit d le point représentant l'eau, l'addition de nitrile fera monter le long de la verticale $d f_1 f' g$ le point indiquant les compositions des solutions. Aussi longtemps que ce point se trouve encore sur $d f_1$, il n'y a pas sépara-

tion en deux couches liquides, ce qui est bien le cas quand il se trouve sur la portion $f_1 f''$. On voit donc que par addition de nitrile le liquide, homogène au début, se sépare en deux couches, dont la composition est représentée respectivement par f_1 et f''.

Plus on a ajouté de nitrile, plus la couche f'' augmentera, plus la couche f_1 diminuera, jusqu'à ce que cette dernière finisse par disparaître et qu'il ne reste plus que f''.

Quand on ajoute encore davantage, on obtient de nouveau des solutions homogènes, dont la composition est exprimée par des points de la portion $f''g$; et finalement, quand la solution a la composition g, le nitrile ultérieurement ajouté ne se dissoudra plus.

Il n'y a donc pas moyen, par l'addition de nitrile à l'eau, d'obtenir à *température constante* une solution saturée, sans qu'il y ait eu d'abord séparation en deux couches liquides. Mais il est parfaitement possible de se déplacer de d en g, sans scission en deux couches, sauf qu'il faut alors changer la température. C'est ce que j'ai réalisé p. ex. de la manière suivante. On peut d'abord ajouter du nitrile, mais pas trop, parce que la solution doit rester sur la portion df_1. On élève alors la température jusqu'au-dessus du point critique q, de manière que la solution soit exprimée p. ex. par h. On ajoute alors, à cette température, de nouvelles quantités de matière, jusqu'à ce que la solution soit arrivée de h en k, et l'on refroidit de nouveau jusqu'à la température initiale. On arrive alors en un point de la portion $f''g$, d'où, par addition ultérieure de nitrile, on peut atteindre g. La solution est donc passée de la portion df'' sur la portion $f''g$, sans séparation en couches.

Quand on chauffe un mélange d'eau et de nitrile, dont la composition est donnée p. ex. par le point l sur la droite OC, ce point se déplacera le long de ll'. Au-dessous de 18,5°, ce mélange se dédoublera donc en nitrile solide et une solution de la courbe x. Au-dessus de cette température, il se formera deux couches liquides. La droite ll' coupe la courbe y_1 en un point f_1, si bien qu'à la température de ce point la couche L' disparaît et qu'il ne reste plus que la couche L_1, dont la composition est exprimée par f_1. Quand on chauffe davantage, la solution restera homogène, puisqu'elle est exprimée par les points de la droite $f_1 l'$.

On obtient des phénomènes correspondants quand on chauffe un mélange, dont la composition est indiquée par m; on aura d'abord une solution en équilibre avec du nitrile à l'état solide, puis il se formera deux couches liquides, et finalement l'homogénéité se rétablira. Ce n'est

pas toutefois, comme dans le cas précédent, la couche L' qui disparaît, mais la couche L_1. Les phénomènes sont tout différents quand on chauffe le complexe n, puisque la droite nn' ne coupe ni la courbe y_1 ni la courbe y', mais la courbe z au point g. Entre — 1,2° et 18,5° nous obtenons du nitrile solide, en équilibre avec des solutions de la courbe x; au-dessus de 18,5° dont l'équilibre s'établit avec des solutions de la courbe z. Quand le complexe atteint le point g, tout le nitrile a disparu et il ne reste plus que la solution g. Aux températures plus élevées on ne possède plus qu'une solution non saturée.

On voit aisément, d'après ce qui précède, quels sont les phénomènes qui doivent prendre naissance dans d'autres mélanges que ceux considérés ci-dessus.

B. Eau, succinonitrile et chlorure de sodium.

Considérons à présent l'équilibre, quand à l'eau et au succinonitrile on ajoute encore un troisième constituant.

J'ai choisi à cet effet le chlorure de sodium, attendu que celui-ci représente un constituant *anhydre* à la température à laquelle il y a décomposition en couches. C'est d'ailleurs ce que j'ai supposé dans mes déductions théoriques précédentes.

Ce cas est le premier exemple d'un équilibre, soumis à l'étude à diverses températures, de *trois* constituants, avec apparition de deux phases liquides [1]). Nous apprenons ainsi à connaître non seulement quelques exemples des isothermes considérées dans mon précédent travail, mais encore d'isothermes, dans le cas où il y a deux constituants solides.

a. Représentation graphique dans un plan.

Les résultats obtenus peuvent être exposés à propos des divers modes de représentation graphique.

On peut en effet représenter d'abord, de la manière ordinaire, la composition d'une solution renfermant les trois constituants, en rappor-

---

[1]) Il a été publié quelques détermination dans le système „eau, alcool et sulfate d'ammoniaque" par MM. G. Bodlaender, J. Traube et O. Neuberg. J'en parlerai plus tard.

tant le nombre des molécules H_2O, $NaCl$ et N à 100 molécules totales. Le point exprimant cette solution se trouve alors compris dans un triangle équilatéral. Mais comme dans le cas présent les isothermes et les courbes dans le triangle sont pressées les unes contre les autres, l'image des phénomènes ne serait pas bien claire, si l'on ne se donnait en outre un axe des températures, et par suite n'avait recours à une représentation dans l'espace.

Toutefois, avant de traiter de ce mode de représentation, j'en emploierai d'abord un autre, où l'on se sert de figures dans un plan.

La teneur en $NaCl$ d'une solution peut p. ex. être représentée aussi par le nombre des molécules $NaCl$ sur 100 mol. ($NaCl + H_2O$), de telle sorte que l'on ne tient aucunement compte de la teneur en nitrile de la solution. Cette dernière peut également être exprimée par le nombre de molécules N sur 100 mol. ($N + H_2O$), la teneur en $NaCl$ n'entrant donc pas en ligne de compte.

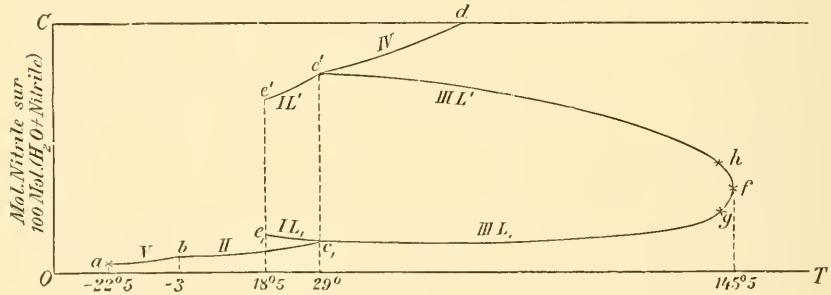


Fig. 2.

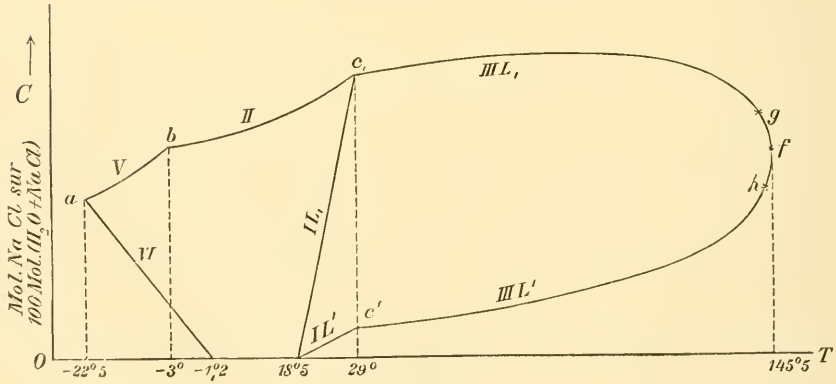


Fig. 3.

Les deux schémas réunis déterminent d'une manière complète la composition d'une solution.

Dans les figs. 2 et 3 OT représente l'axe des températures. Dans la fig. 2, on a pris sur OC la teneur en nitrile; dans la fig. 3 sur le même axe la teneur en $NaCl$. Pour que l'on puisse mieux embrasser le trajet des courbes, les deux figures ont été dessinées d'une manière purement schématique.

Le tableau 2 donne la composition des solutions.

Tableau 2.

Composition des solutions:

$NaCl$ en molée. sur 100 mol. ($NaCl + H_2O$)
Nitrile „ „ „ 100 „ (Nitrile$+ H_2O$).

Phases solides: $NaCl$ + Nitrile.

	T	$NaCl$	Nitrile	
Point a	— 22,5°	8,51	1,08	Equilibre V.
	— 11,5°	9,15	1,15	
	0°	9,82	1,32	Equilibre II.
	13°	9,84	1,58	
„ c_1	29°	9,95	2,21	
„ c'	29°	1,45	82,99	Equilibre IV.
	43°	1,42	92,33	

Phases solides: glace + nitrile.

Point a	— 22,5°	8,51	1,08	Equilibre VI.
	— 10,5°	4,45	1,07	
	— 1,2°	0	1,29	

Phases: nitrile solide + L_1 + L'.

Equilibre I L_1				Equilibre I L'			
	T	$NaCl$	Nitrile		T	$NaCl$	Nitrile
Point c_1	18,5°	0	± 2,5	Point c'	18,5°	0	± 72
	23°	5,29	2,37		23°	0,55	76,79
„ c_1	29°	9,95	2,21	„ c'	29°	1,45	82,99

Tableau 2 (suite).

Phases: $NaCl$ solide + L_1 + L'.							
Equilibre III L_1				Equilibre III L'.			
	T	$NaCl$	Nitrile		T	$NaCl$	Nitrile
Point c_1	29°	9,95	2,21	Point c'	29°	1,45	82,99
	40°	9,91	2,48		40°	1,45	80,51
	72°	10,04	3,37		72°	1,91	69,1
	89°	10,12	4,16		89°	2,45	62,7
					102°	2,67	55,5
	106°	10,19	5,19		106°	2,77	54,16
	124°	—	7,23				
					129°	—	39,59
" g	144,5°	—	15,04	" h	144,5°	—	23,01
	144,5°	8,75-9,29	14,73		144,5°	6,5—8,2	23,29

Dans les systèmes de H_2O et N il n'y a, comme nous l'avons vu précédemment, qu'une seule température, savoir 18,5°, à laquelle il y a apparition de N solide à côté de deux phases liquides.

Si l'on ajoute à cette solution un peu de chlorure de sodium, les trois phases $N + L_1 + L'$ coëxisteront encore à température plus élevée, sauf que les compositions L_1 et L' se modifieront.

Le chlorure de sodium ajouté se partage entre les deux couches liquides, mais d'une manière toute différente, attendu que celle de plus forte teneur en nitrile en absorbe le moins.

Ajoutons peu à peu de nouvelles quantités de $NaCl$. La température, à laquelle les deux couches liquides prennent naissance à côté du nitrile solide, devient de plus en plus élevée; et finalement arrive une température à laquelle le chlorure de sodium ajouté ne se dissout plus, mais persiste comme phase solide. Ceci à lieu vers 29°, si bien qu'à cette température il y a équilibre entre

$$N + NaCl + L_1 + L'.$$

Voici le premier exemple d'un point quintuple (voir cependant ci-dessus la remarque relative aux points quintuples), avec deux phases solides et deux liquides.

L'équilibre $N + L_1 + L'$ existe donc entre 18,5° et 29°. Il est représenté dans les figs. 2 et 3 par le courbe I, dont la portion I L_1

exprime la composition de la couche L_1 et $I L'$ celle de la couche L' (voir le tableau 2).

Dans la fig. 3 les deux courbes I doivent, à 18,5°, commencer en un point de l'axe OT, puisque les deux couches n'y renferment pas encore de $NaCl$. Dans la fig. 2 elles ont leur origine aux points e_1 et e'.

On voit dans la fig. 3 que la teneur en $NaCl$ des deux couches augmente avec la température, mais beaucoup plus en L_1 qu'en L' (voir le tableau 2). Il résulte de la fig. 2 que la teneur en nitrile diminue un peu en L_1, mais augmente au contraire beaucoup en L' (voir le tableau 2). Dans les deux figures les courbes se terminent au point quintuple, dont les deux solutions sont données par les points c_1 et c'.

Au point quintuple, l'observation montre que s'accomplit la réaction suivante:

$$N + L_1 \leftrightarrows NaCl + L'.$$

Quand on chauffe, du nitrile se dissout donc dans la couche L_1, qui se transforme, par dépôt de $NaCl$ solide, en l'autre couche L'.

Nous obtenons donc à haute température les équilibres suivants:

$$N + NaCl + L' \qquad \text{(IV)}$$
$$\text{et } NaCl + L_1 + L' \qquad \text{(III)}$$

à basse température les équilibres

$$N + NaCl + L_1 \qquad \text{(II)}$$
$$\text{et } N + L_1 + L'. \qquad \text{(I)}$$

Du point quintuple partent donc quatre courbes, dont deux, I et III représentent l'équilibre entre deux phases liquides et une phase solide; et dont les deux autres, II et IV, expriment l'équilibre entre deux phases solides et une phase liquide.

De ces deux dernières courbes, la courbe IV, partant du point quintuple, se dirige vers les hautes températures, la courbe II au contraire vers les basses températures. Considérons la fig. 2; la courbe IV se dirige ici de point c' vers les hautes températures, tandis que la teneur en nitrile (voir le tableau 2) augmente constamment. La courbe se termine au point d, point de fusion commun du chlorure de sodium et du nitrile; ce point est situé très près du point de fusion du nitrile pur, attendu que le chlorure de sodium ne se dissout que fort peu dans ce dernier. Comme il n'y a pas d'eau dans cette solution, la teneur en nitrile = 100.

L'autre courbe, savoir II, se dirige du point c_1 vers les basses températures, tandis que la teneur en nitrile, ainsi que le montre la fig. 2, diminue toujours (voir le tableau 2). Dans la fig. 3, la courbe II part également du point c_1, et l'on voit que la teneur en $NaCl$ diminue également vers les basses températures. Quand on refroidit ce système d'une manière continue, on arrive à un nouveau point quintuple, indiqué dans la figure par b. Suivant GUTHRIE et d'autres auteurs, il se forme au-dessous de 0° un hydrate de $NaCl$, savoir $NaCl$, $2H_2O$.

Le même hydrate prendra donc également naissance dans le système $NaCl + N + L$, de telle sorte qu'il se forme un point quintuple avec les phases

$$NaCl + NaCl.\ 2\,H_2O + N + L_1.$$

Je n'ai pas poursuivi davantage cette hydratation du chlorure de sodium, et je me suis, pour la même raison, contenté de construire une seule des courbes qui partent de ce point, savoir celle sur laquelle doit prendre naissance l'équilibre

$$NaCl.\ 2\,H_2O + N + L_1 \qquad (V).$$

Dans les deux figures, cette courbe est désignée par V. Les deux courbes II et V ne peuvent se continuer directement en b, mais doivent y faire un crochet.

Cependant dans la fig. 2 la différence de direction est très faible; dans la fig. 3 au contraire elle est très forte (voir aussi le tableau 2), et il semble que les deux courbes se coupent vers — 3°.

Si maintenant nous refroidissons davantage le système

$$NaCl.\ 2\,H_2O + N + L_1,$$

il cristallisera finalement de la glace, et nous arrivons en un nouveau point quintuple, présentant les phases suivantes:

$$NaCl.\ 2\,H_2O + N + \text{glace} + L_1;$$

ce point s'est trouvé situé à — 22,5°.

En ce point cryohydratique on a la réaction:

$$NaCl.\ 2\,H_2O + N + \text{glace} \rightleftarrows L_1,$$

si bien qu'à partir de ce point, quand la température s'élève, on voit apparaître les équilibres suivants:

$$NaCl.\,2H_2O + N + L_1 \qquad \text{(V)}$$
$$NaCl.\,2H_2O + \text{glace} + L_1 \qquad \text{(VII)}$$
et
$$N + \text{glace} + L_1 \qquad \text{(VI)}$$

L'équilibre VII n'a pas été figuré. Comme cette courbe se termine au point cryohydratique de $NaCl$, qui, suivant M. Guthrie, est situé à —22° et, suivant M. Mazzotto, à —21,4°, elle ne pourrait avoir qu'une très faible longueur. Elle est complètement déterminée, puisque l'on connaît également la composition de la solution au point cryohydratique du chlorure de sodium pur.

L'équilibre VI se termine naturellement au point cryohydratique du nitrile pur, c'est à dire à —1,2°.

Cette courbe n'est pas représentée fig. 2, attendu qu'elle coïncide presque complètement avec la courbe V (voir le tableau 2). Dans la fig. 3 elle est représentée par VI. Elle part de a et doit évidemment se terminer en un point de l'axe OT, puisque la teneur en $NaCl$ est nulle au point cryohydratique du nitrile pur.

Des quatre courbes, partant du point quintuple et présentant les phases

$$NaCl + N + L_1 + L',$$

nous avons à présent considéré de plus près les courbes I, II et IV. Passons à la courbe III, avec les phases

$$NaCl + L_1 + L'.$$

Les deux solutions sont représentées dans la figure par les courbes III L' et III L_1. La solution L', c'est à dire celle qui renferme plus de nitrile que L_1, renferme moins de $NaCl$ que L' (voir le tableau 2). Dans la fig. 2, L' est donc située au-dessus de la courbe L_1; dans la fig. 3 au contraire, c'est L_1 qui est située au-dessus de L'.

Comme il résulte du tableau 2, les courbes III L_1 et III L' se rapprochent de plus en plus l'une de l'autre. En effet, c'est la couche L' qui modifie profondément sa composition, et la fig. 2 montre que la teneur en nitrile diminue beaucoup, tandis qu'on voit dans la fig. 3 que la teneur en $NaCl$ augmente beaucoup (voir le tableau 2).

Vers 145,5° les deux courbes L_1 et L' passent l'une à l'autre au point f. Au voisinage de cette température, on voit dans la fig. 2 la

courbe L_1 monter rapidement, tandis que dans la fig. 3 L_1 se dirige vers le bas (voir le tableau 2).

Le point f représente une phase critique. En ce point les deux phases liquides deviennent identiques, tandis que $NaCl$ persiste à l'état solide. Comme la température de mélange critique était supérieure à la température d'ébullition des solutions, il n'y avait plus moyen d'opérer dans des tubes ouverts, et voici comment j'ai procédé aux observations.

Je pesai dans une tube une certaine quantité de nitrile, de $NaCl$ et de H_2O; je scellai le tube et je déterminai la température à laquelle les deux couches liquides se mélangent.

A cette température, la teneur en nitrile de la solution était donc connue, mais il n'en était pas de même de la teneur en $NaCl$, quand il restait encore de ce sel sous forme solide. Or si le chlorure de sodium avait également disparu, on connaissait il est vrai la teneur de la solution en $NaCl$, mais ceci ne permettait pas de déterminer un point quelconque de l'équilibre III, puisque celui-ci réclame du chlorure solide.

On voit donc que pour toute température supérieure au point d'ébullition les courbes III sont faciles à construire dans le cas de la fig. 2, mais très difficiles au contraire dans le cas de la fig. 3.

Aussi ai-je commencé par déterminer le trajet de la courbe III dans le cas de la fig. 2, ce qui donne donc la température de mélange critique. J'ai ensuite fait usage de ces données pour construire *approximativement* la courbe de la fig. 3.

La construction de cette dernière courbe était très importante pour démontrer expérimentalement que dans cette figure aussi les deux courbes III L_1 et III L' se continuent directement. En effet, il résulte des déterminations au-dessous de la température d'ébullition (voir le tableau 2), que non seulement la courbe III L' offre une marche ascendante, mais aussi, quoique d'une manière très peu prononcée, la courbe L_1. C'est pourquoi je déterminai les deux points g et h dans le voisinage immédiat de la température de mélange critique.

Comme je l'ai dit ci-dessus, je commençai par déterminer la courbe III dans le cas de la fig. 2, savoir, au-dessus de 106°, les points correspondant à 124°, 129° et 144,5°. Dans la fig. 2 sont représentés les g et h, obtenus pour 144,5°. Pour le point g je trouvai une teneur en nitrile de 15,04—14,73, pour h une teneur de 23,01—23,29, de telle sorte que les deux points sont situés dans le voisinage de la température de mélange critique du point f, température que l'on peut fixer à 145,5° environ.

Afin de déterminer les points g et h dans le cas de la fig. 3, j'opérai avec des solutions de même teneur en nitrile, mais de teneur diverse en $NaCl$. Je trouvai pour h une teneur en $NaCl$ entre 6,5 et 8,2, et pour g une teneur entre 8,75 et 9,29.

De ces déterminations des points g et h sur les courbes III L_1 et III L' de la fig. 3 il résulte donc que dans cette figure les deux courbes passent également l'une à l'autre.

Des deux courbes III L' et L_1 des figs. 2 et 3 on déduit donc que vers les hautes températures les deux couches liquides se rapprochent de plus en plus de la même composition et deviennent identiques vers 145,5°.

b. Représentation graphique dans un prisme.

Je passe à présent à un autre mode de représentation, dans lequel on figure également les isothermes obtenues.

Exprimons la composition d'une solution par le nombre de molécules H_2O, $NaCl$ et nitrile sur 100 molécules en tout, et représentons ces valeurs, de la manière habituelle, par un point à l'intérieur d'un triangle équilatéral. Nous imaginons, perpendiculairement au plan de ce triangle, l'axe des températures, de telle sorte que nous obtenons une représentation dans l'espace telle que celle de la fig. 4, qui représente un solide, construit au moyen des tableaux 3 et 4. Le tableau 3 a été calculé au moyen des données du tableau 2; mais comme (voir tableau 2), la teneur en $NaCl$ au-dessus de 106° n'est qu'approximativement connue, je me suis dispensé de dresser ce tableau jusqu'au bout.

Dans la surface H_2O — nitrile — T sont compris les équilibres entre H_2O et le nitrile seul, c'est-à-dire la fig. 1; dans la surface H_2O — $NaCl$ — T l'équilibre entre H_2O et $NaCl$, exprimé par la courbe ll'. Dans la surface $NaCl$ — nitrile — T doit donc se trouver l'équilibre entre $NaCl$ et le nitrile. Cet équilibre est exprimé par la courbe dd', qui doit commencer au point d, le point de fusion commun de $NaCl$ et du nitrile; mais cette courbe n'est pas déterminée, attendu que le chlorure de sodium ne se dissout que très faiblement dans le nitrile fondu.

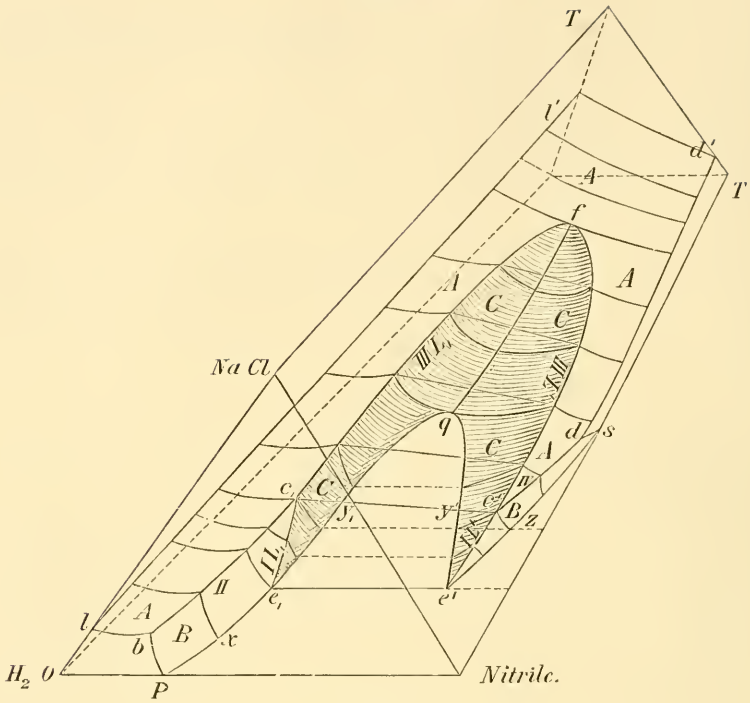


Fig. 4.

Les solutions qui ne renferment que deux des constituants sont donc toutes les trois situées dans une des surfaces limites. Quant aux solutions qui renferment trois constituants, elles sont représentées par des points intérieurs au prisme équilatère, ce qui donne un solide tel que celui de la figure.

Partons de nouveau du point quintuple avec les phases:

$$NaCl + \text{nitrile} + L_1 + L'.$$

Les deux solutions L_1 et L' sont exprimées dans la figure par les points c_1 et c'. Comme L' renferme beaucoup plus de nitrile que L_1, c' est plus éloigné de la surface H_2O — $NaCl$ — T que c_1. Mais comme d'autre part L' renferme moins de $NaCl$ que L_1, c' se trouve plus près que c' de la surface H_2O — nitrile — T.

De ce point quintuple partent quatre équilibres, savoir:

$$N + L_1 + L' \qquad \text{(I)}$$

et

$$N + NaCl + L_1 \qquad \text{(II)}$$

dont les courbes correspondantes se dirigent vers les basses températures et

$$NaCl + L_1 + L' \qquad \text{(III)}$$

et

$$N + NaCl + L' \qquad \text{(IV)}$$

qui se dirigent vers les hautes températures.

Les équilibres I, II, III et IV sont exprimés dans la figure par les courbes I, II, III et IV. Cependant chacun des équilibres I et III, attendu qu'ils présentent deux phases liquides, réclame deux courbes, que l'on peut à leur tour distinguer par addition de L' ou L_1. Dans le tableau 3 sont inscrites les compositions des solutions appartenant à ces équilibres.

Au points c_1 et c' il y a donc trois courbes qui se rencontrent; en c_1 les courbes II, I L_1 et III L_1, en c' IV, I L' et III L'.

Tableau 3.

Composition des solutions:

$NaCl$ et nitrile en molécules sur 100 molécules totales.

	T	$NaCl$	Nitrile	
Phases solides: $NaCl$ + nitrile.				
	— 22,5°	8,43	0,99	Equil. V.
	— 11,5°	9,06	1,05	
	— 0°	9,71	1,20	Equil. II.
	13°	9,69	1,56	
Point c_1	29°	9,75	1,99	
„ c'	29°	0,25	82,79	Equil. IV.
	43°	0,11	92,24	
Phases solides: glace + nitrile				
	— 22,5°	8,43	0,99	Equil. VI.
	— 10,5°	4,41	1,02	
	— 1,2°	0	1,29	

Tableau 3 (suite).

Phases: nitrile solide + L_1 + L'.

Equilibre I L_1				Equilibre I L'			
	T	$NaCl$	Nitrile		T	$NaCl$	Nitrile
Point e_1	18,5°	0	± 2,5	Point e'	18,5°	0	± 72
	23°	5,17	2,25		23°	0,13	76,69
„ c_1	29°	9,75	1,99	„ c'	29°	0,25	82,79

Phases: $NaCl$ solide + L_1 + L'.

Equilibre III L_1				Equilibre III L'			
Point c_1	29°	9,75	1,99	Point c'	29°	0,25	82,79
	40°	9,69	2,24		40°	0,29	80,27
	72°	9,74	3,05		72°	0,6	68,68
	89°	9,74	3,76		89°	0,93	62,12
					102°	1,21	54,83
	106°	9,72	4,69		106°	1,29	53,64

La courbe II, qui se dirige de c_1 vers les basses températures, doit se terminer au point cryohydratique. Je ne l'ai pas figurée en entier, de sorte que dans notre schéma le domaine occupé par la glace manque complètement [1]).

Les courbes I L_1 et I L' représentent l'équilibre I, savoir:

$$N + L_1 + L'.$$

A chaque point de la courbe I L_1 il correspond, pour chaque température déterminée, un point de la courbe I L'. Ces deux points conjugués expriment les deux solutions L_1 et L', qui à la température correspondante peuvent être en équilibre avec du nitrile solide. Les deux courbes ont leur origine à 18,5°, aux points e_1 et e', situés dans le plan H_2O — nitrile — T. A partir du point e_1, la courbe I L_1 monte rapidement, en se dirigeant un peu vers le plan H_2O—$NaCl$—T. La teneur en $NaCl$ augmente donc rapidement, tandis qu'au contraire la teneur en nitrile diminue un peu (voir Tableau 3). La courbe I L',

[1]) Il ne se passe en effet rien de nouveau, et dans un précédent travail (*Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 12, 1893, p. 73) j'ai traité en détail des phénomènes que l'on voit se produire et qui sont prévus.

partant de e', ne s'élève que très peu, ce qui veut donc dire qu'il n'y a que fort peu de $NaCl$ qui se dissolve; elle se rapproche cependant plus rapidement du plan $NaCl$ — nitrile — T, attendu que la teneur en nitrile augmente plus rapidement (voir Tableau 3). Dans l'équilibre $N + L_1 + L'$ l'élévation de température augmente la teneur en nitrile, ainsi que celle en $NaCl$, dans la couche L'. Dans la couche L_1 la teneur en $NaCl$ augmente également, tandis qu'au contraire la teneur en nitrile diminue (voir Tableau 3).

L'équilibre IV, savoir $NaCl + N + L'$, n'est figuré que par une courbe unique, attendu qu'il n'y a qu'une seule couche liquide. La courbe IV, à partir de c', se dirige vers les hautes températures et se termine au point d, point de fusion commun du nitrile et du chlorure de sodium, situé à une température un peu inférieure à s, point de fusion du nitrile pur.

Le point d doit être situé dans le plan $NaCl$ — nitrile — T, attendu qu'il correspond à une solution renfermant seulement deux constituants, savoir $NaCl$ et le nitrile. Il sera également situé dans le voisinage immédiat de la droite nitrile — T, puisque $NaCl$ ne se dissout que très peu dans le nitrile.

La courbe $c'd$ se trouve donc tout près du plan H_2O — nitrile — T, et, à partir de c', se rapproche de plus en plus du plan $NaCl$ — nitrile — T, pour se terminer au point d dans ce plan.

L'équilibre III, savoir $NaCl + L_1 + L'$, réclame de nouveau deux courbes, parce qu'il se forme deux couches liquides; ce sont les courbes III L_1 et III L'.

La courbe III L_1 va de c_1 vers les hautes températures; au début elle est horizontale, attendu que la teneur en $NaCl$ ne se modifie que peu ou point jusque 106° (voir Tableau 3). Au voisinage du point f, où les deux courbes III L_1 et III L' confluent, cette courbe III L_1 se rapproche de plus en plus du plan H_2O—nitrile—T, attendu que la teneur en $NaCl$ diminue ici, comme il résulte du tableau 2.

La teneur en nitrile de la solution n'augmente que lentement au début, mais plus tard d'une manière de plus en plus rapide, de telle sorte que la courbe s'éloigne de plus en plus du plan H_2O—$NaCl$—T.

La courbe III L', qui débute en c', c'est-à-dire en un point très proche du plan horizontal, s'éloigne de plus en plus de ce dernier, puisque la teneur en $NaCl$ augmente rapidement (voir Tableau 3). Comme au contraire la teneur en nitrile diminue constamment, cette courbe se rap-

proche du plan $H_2O - NaCl - T_1$ et se continue finalement en f avec la courbe III L_1.

La courbe III L_1 tourne donc peu à peu, après c'_1, vers la droite et la courbe III L'_1, après c', assez rapidement vers la gauche. La courbe III L_1 est horizontale au début, pour s'abaisser ensuite; III L' monte entre c' et f.

A chaque point de la courbe III L_1 en correspond de nouveau un autre de la courbe III L', et ceci a lieu pour une température quelconque. Les deux points expriment alors les deux solutions L_1 et L', susceptibles de se trouver en équilibre avec du chlorure de sodium solide.

Nous avons considéré, dans ce qui précède, les divers équilibres complets. Il nous reste encore à considérer les équilibres incomplets, notamment ceux où apparaissent trois phases seulement.

Ce sont donc les équilibres suivants (la phase gazeuse étant de nouveau négligée):

$$L + NaCl \quad (A)$$
$$L + N \quad (B)$$
$$L_1 + L' \quad (C).$$

Des équilibres tels que A et B, dans lesquels il ne prend naissance qu'une seule phase liquide, ont déjà fait l'objet de plus d'un travail [1]). On sait donc que ces équilibres se représentent par des surfaces. On comprend aussi sans peine que les solutions de l'équilibre C doivent également se représenter par une surface.

Dans la fig. 4 ces surfaces sont exprimées par les mêmes lettres que les équilibres correspondants; et je me contente de faire remarquer que B se compose de deux portions nettement distinctes.

La surface C n'est pas cependant entièrement comparable aux surfaces A et B. En effet, la surface C exprime l'équilibre $L_1 + L_1'$ c'est à dire les compositions de deux couches liquides correspondantes. A chaque point quelconque de la surface C en correspond donc un autre, dans la même surface, qui avec le premier exprime la composition des deux solutions correspondantes.

La courbe qf, qui partage en deux parties la surface C, commence au point q, point de mélange critique de l'eau et du nitrile seuls, et se

[1]) Voir p. ex. l'équilibre dans le système: eau, acide chlorhydrique et chlorure ferrique. *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 15, p. 588.

termine au point f, point de mélange critique des deux solutions en présence du $NaCl$ solide.

Les points de la première portion $e_1 c_1 . fq$, suivant lesquels la courbe qf partage le plan C, donnent les solutions L_1, les points de la portion $e' c' . fq$ représentent les solutions L'. De telle sorte qu'à chaque solution de la portion $e_1 c_1 . fq$ correspond une solution déterminée de la portion $e' c' fg$, les deux solutions pouvant être en équilibre.

Les points de la droite qf représentent des solutions critiques. En effet, les solutions des deux portions de la surface C deviennent identiques sur cette courbe.

Les surfaces A et B se coupent suivant les deux courbes II et IV; A et C se coupent suivant III L_1 et III L', B et C suivant I L_1 et I L'. A coupe les deux surfaces H_2O — $NaCl$ — T et nitrile — $NaCl$ — T; la première suivant la courbe ll', la seconde suivant dd'. Le troisième plan H_2O — nitrile — T n'est pas coupé par A, mais bien par B et C.

Coupons à présent le solide fig. 4 par des plans parallèles à la surface H_2O — $NaCl$ — nitrile, et par suite perpendiculaires à l'axe des T; nous obtiendrons ainsi les isothermes. Commençons par mener un tel plan d'intersection pour une température inférieure à 18,5°; nous obtiendrons une isotherme telle que celle de la fig. 5. (J'ai pour simplifier désigné les trois sommets du triangle par les lettres E, S et N au lieu de H_2O, $NaCl$ et nitrile). La courbe lb représente les solutions susceptibles d'être en équilibre avec $NaCl$ solide, bp celles en équilibre avec du nitrile solide, b est la solution en équilibre avec $NaCl$ solide et le nitrile solide à la fois.

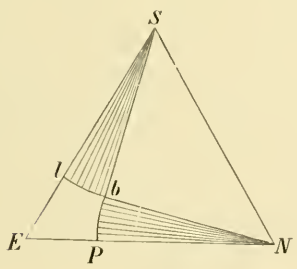


Fig. 5.

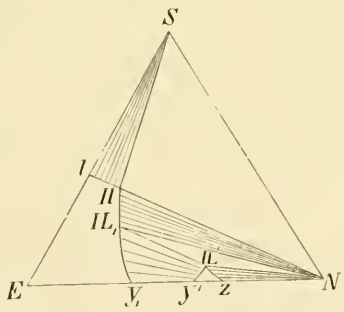


Fig. 6.

Des solutions intérieures à $Elbp$ sont non-saturées; des solutions intérieures à $SlbpN$ sont sursaturées; celles intérieures à Slb se dédoublent

en $NaCl$ solide et des solutions de la courbe lb; des solutions comprises dans Nbp se transforment, en déposant du nitrile solide, en solutions de la courbe bp, tandis que celles qui sont comprises dans le triangle SNb se transforment par dépôt de $NaCl$ et de nitrile solides en la solution b.

Considérons à présent une des isothermes entre 18,5° et 29°. On voit sans peine, d'après la fig. 4, que nous obtiendrons la fig. 6. Les caractères l, II, I L_1. y_1, y', I L' et z désignent les points d'intersection avec les courbes correspondantes de la fig. 4.

Cette isotherme nous donne les équilibres suivants:

1. Solution II en présence de $NaCl$ solide et de nitrile.
2. Nitrile solide en présence des deux solutions I L_1 et I L'.
3. $NaCl$ solide en présence de solutions de la courbe l II.
4. Nitrile solide en présence de solutions de la courbe II·I L_1 et I $S'z$.
5. Deux couches liquides, savoir une solution de la courbe I $L_1 y'$ et une solution de la courbe I $L'y'$.

Des solutions intérieures à Sl II passent, par dépôt de chlorure de sodium solide, à l'état d'une solution des courbes l II; des solutions comprises dans N I·II L_1 ou N I $L'z$ donnent par dépôt de nitrile solide une solution de la courbe II·I L_1 I $L'z$; des solutions intérieures à S II N se décomposent en solution II et en $NaCl$ et nitrile solides, tandis que celles intérieures au triangle N I L_1·I L' se séparent en nitrile solide et en deux couches liquides Des solutions intérieures à I L_1·y_1 y' I L' se séparent en deux couches, tandis que celles intérieures à El II·I $L_1 y_1$ et y'·L'·z demeurent homogènes.

J'ai déterminé expérimentalement pour 23—24° pareille isotherme. Le point l (solubilité de $NaCl$ dans l'eau) est connu; les points II, I L_1, L', y_1, y' et z se déduisent des tableaux 1 et 3; le tableau 4 donne quelques points pour la construction de la courbe binodale.

Comme à la température de cette isotherme il se forme deux phases solides, la courbe est un peu plus compliquée que celle que j'ai déduite de considérations théoriques dans mon précédent travail. On peut cependant la comparer à la courbe de la fig. 40 (voir p. 453 de mon précédent travail), que je reproduis ci-dessous fig. 7, mais dans une autre position. [1]) Imaginons encore dessinée dans la fig. 7 la courbe l II, qui

[1]) Dans la suite de ce travail, je considérerai de plus près les isothermes où il se forme deux phases solides, et je déduirai leur trajet de considérations thermodynamiques.

prend ici naissance puisque C' est également un constituant solide; nous obtiendrons la fig. 6.

La fig. 6 donne la forme générale des isothermes entre 18,5° et 29°. Plus l'isotherme se rapproche de 18,5°, plus les deux points y_1 et y' s'éloignent l'un de l'autre, comme on le voit fig. 4, tandis que y' et z se rapprochent l'un de l'autre, et que I L_1 et I L' s'avancent vers la droite EN.

A 18,5°, I L_1 et y_1 coïncident, et l II · I L_1 · y_1 prend la forme lbp de la figure 5), tandis que les trois points y', I L' et z coïncident en un même point.

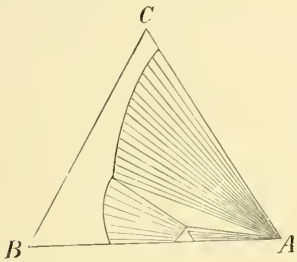


Fig. 7.

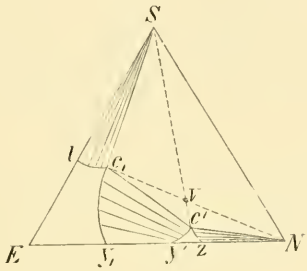


Fig. 8.

A 29° les points II et I L_1 coïncident avec le point c_1 de la fig. 8, dans laquelle I L' de la fig. 6 est également remplacé par c'.

Cette isotherme nous donne les équilibres suivants:

1. $NaCl$ solide en équilibre avec des solutions de la courbe lc_1;
2. Nitrile solide en équilibre avec des solutions de la courbe $c'z$;
3. Deux solutions de la courbe binodale c_1y_1 et $y'c'$;
4. $NaCl$ et nitrile solides en équilibre avec les deux solutions c_1 et c'.

Les solutions intérieures à Slc_1 se séparent en chlorure de sodium solide et une solution de la courbe lc_1; celles intérieures à $Nc'z$ se dédoublent en nitrile solide et une solution de la courbe $c'z$; les solutions intérieures à $c'y'y_1c_1$ se séparent en deux couches liquides, correspondant à des points de la courbe binodale, tandis que celles qui sont comprises dans $SNc'c_1$ donnent deux solutions, savoir c_1 et c', en présence de chlorure de sodium et de nitrile solides.

La position relative des points S, N, c' et c_1 montre encore que la réaction au point quintuple est la suivante:

$$N + L_1 \rightleftarrows S + L'.$$

En effet, les droites Sc' et Nc_1 se coupent en un point v intérieur au

quadrilatère $SNc'c_1$. Le complexe V peut donc s'obtenir non seulement aux dépens de $N + L_1$, mais encore de $NaCl + L'$.

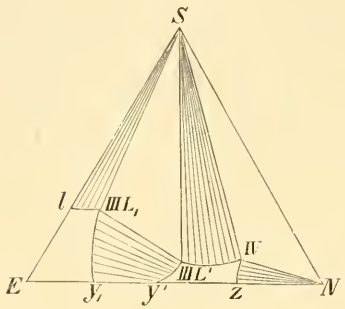


Fig. 6.

Considérons à présent une isotherme située entre 29° et le point de fusion commun de $NaCl$ et du nitrile. Il nous faudra, dans la fig. 4, mener un plan entre les points c' et d, de telle manière que nous obtenions une isotherme telle que celle de la fig. 9. Quelques points de la courbe binodale correspondante ont été déterminés à 40—41°, comme on le verra au tableau 4. Cette isotherme nous fournit les équilibres suivants:

1. Solution IV avec $NaCl$ et nitrile solides;
2. $NaCl$ solide avec les deux solutions III L_1 et III L';
3. $NaCl$ solide avec des solutions des courbes l III L_1 et III L' IV;
4. Nitrile solide avec des solutions de la courbe IV z;
5. Deux solutions de la courbe binodale III L_1 y_1 et III L' y'.

Comparons à présent entre elles les isothermes des figs. 6 et 9 ainsi que leurs équilibres.

On voit dans la fig. 6 un triangle SN II, correspondant au triangle SN IV de la fig. 9; dans le cas de la fig. 6 c'est donc la solution II qui est en équilibre avec du chlorure de sodium et du nitrile solides; dans le cas de la fig. 9 c'est la solution IV. Entre les deux solutions il y a cette grande différence que la solution II ne renferme que peu de nitrile et beaucoup de $NaCl$, tandis que l'inverse à lieu pour la solution IV.

Il y a encore dans chacune des deux figures un triangle, dont les sommets expriment les deux phases liquides et la seule phase solide, qui peuvent être mutuellement en équilibre. Dans la fig. 6, l'un des sommets de ce triangle est en N, dans la fig. 9 en S, de sorte qu'à la température de la fig. 6 il n'y a, en équilibre avec deux phases liquides, que du nitrile solide seul, et à la température de la fig. 9 du chlorure de sodium seul.

Il y a, dans les deux figures, trois courbes dont les solutions peuvent être en équilibre avec un des constituants à l'état solide; dans la fig. 6 ce sont deux courbes pour le nitrile et une pour $NaCl$, dans la fig. 9 une seule pour le nitrile et deux pour $NaCl$.

On voit donc qu'il y a une grande différence entre les isothermes situées au-dessous ou au-dessus de la température, à laquelle on observe un point quintuple avec les deux phases liquides. La transformation de la fig. 6 en la fig. 9 doit donc s'opérer à la température du point quintuple à laquelle l'isotherme prend la forme de la fig. 8. Je ne m'occuperai pas davantage de ces phénomènes ici, mais j'y reviendrai dans les développements théoriques de la suite de ce travail.

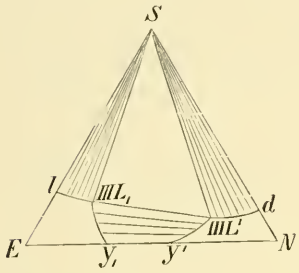


Fig. 10.

Considérons à présent une isotherme comprise entre la température de fusion du nitrile solide et 55°5. [1]) Comme on peut le voir par la fig. 4, des isothermes pareilles auront une forme telle que celle représentée fig. 10, et nous aurons les équilibres suivants:

1. *NaCl* solide avec des solutions des courbes l III L_1 et III $L'd$;
2. *NaCl* solide avec les deux solutions III L_1 et III L'.
3. Deux solutions de la courbe binodale III $L_1 y_1$ et III $L'y'$.

Il n'y a donc plus de solutions qui puissent être en équilibre avec du nitrile solide. L'isotherme de la fig. 10 est un cas particulier d'une des courbes précédemment traitées, p. ex. celle des lignes 14 ou 16 (voir *Arch. Néerl.* Tome précédent, p.), dans laquelle toutefois la courbe binodale coupe le côté BC du triangle en deux points.

Tableau 4.

Solution de la courbe binodale:

NaCl et nitrile en molécules sur 100 molécules totales.

(Les solutions placées en regard sont des solutions conjugnées).

L_1		L'	
Temp. 23—24°.			
NaCl	Nitrile	*NaCl*	Nitrile
5,17	2,25	0,13	76,69
2,04	2,59	0,08	68,23
0	± 3,1	0	± 67,2

[1]) Des isothermes comprises entre d et s feront l'objet de remarques ultérieures.

Tableau 4. (suite).

Temp. 40—41°.			
9,69	1,99	0,29	80,27
4,67	2,95		
2,29	3,66		
0	± 5	0	± 54
Temp. 55,5°.			
9,74	2,59	0,41	74,8
4,87	3,82	0,39	60,91
1,27	6,91	0,28	44,79
0,42	9 1	0,16	35,65
Temp. 72—73°			
9,74	3,05	0,6	68,68
3,98	5,94	0,71	47,21
2,15	10,45	0,91	34,48
2,14	10,69	—	—
—	—	1,15	23,50
Temp. 129°			
—	—	5,08	21,92
Temp. 141°.			
7,57	13,51	—	—

Plus la température se rapproche de 55,5°, plus les deux points y_1 et y' se rapprochent l'un de l'autre, pour coïncider à la température critique du nitrile et de l'eau en un point q (fig. 4). On a déterminé à cette température la courbe binodale (voir le Tableau 4). A des températures encore plus élevées, l'isotherme prend une forme telle que celle de la fig. 11; la courbe binodale ne coupe plus le côté EN du triangle, et l'on voit prendre naissance le point de plissement a, point d'intersec-

tion du plan isothermique avec la courbe $q.f$ de la fig. 4. Le point d doit, dans cette figure, ainsi que dans la fig. 10, être situé dans le voisinage immédiat du point N, attendu que le chlorure de sodium ne se dissout que très peu dans le nitrile pur en fusion.

Ainsi que l'indique le tableau 4, la courbe binodale a été déterminée à 72—73°; des points de cette courbe correspondant à 129° et 141° (tabl. 4) ont toutefois été également déterminés. A des températures encore plus élevées, les isothermes conservent la forme de la fig. 11; seuls les points III L_1 et III L' se rapprochent continuellement, pour coïncider à 145,5°. En ce moment, la partie stable de la courbe binodale disparaît également, de telle sorte que les isothermes supérieures à cette température ont la forme de la fig. 12, ce qui veut dire que seuls des équilibres entre du chlorure de sodium solide et une des solutions de la courbe ld peuvent encore prendre naissance. La courbe binodale est donc située à l'intérieur de la portion Sld et ne représente plus par conséquent que des solutions instables; deux couches liquides ne peuvent donc plus se former qu'à l'état instable. Quand cet équilibre stable devient instable, les deux couches disparaissent, et il se forme une solution de la courbe ld, avec dépôt de $NaCl$ solide.

On voit aisément, par cette brève considération des isothermes, quels sont les équilibres exprimés par les divers points à l'intérieur du prisme équilatère (fig. 4).

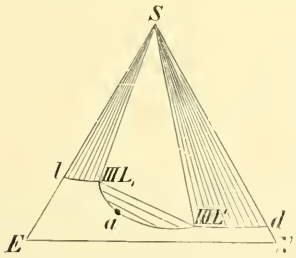


Fig. 11.

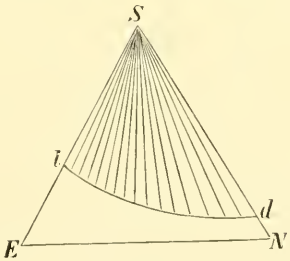


Fig. 12.

Les plans A, B et C partagent l'espace interne en deux portions; l'une de ces portions est située au-dessus, l'autre au-dessous de ces plans.

Considérons d'abord l'espace situé au-dessous des plans. Chacun des points de l'espace exprime la composition d'une solution non saturée, qui passe, par addition d'une quantité suffisante de chlorure de sodium ou de nitrile solides, à l'état d'une solution en équilibre avec $NaCl$ ou de nitrile, ou bien donne deux phases liquides.

L'espace situé au-dessus des plans A, B et C peut être encore partagé en plusieurs portions.

Faisons se mouvoir une droite de telle manière que'elle demeure parallèle au plan H_2O — nitrile — $NaCl$, et coupe d'une part soit la courbe I L_1 soit la courbe III L_1, de l'autre la courbe I L' ou la courbe III L'. Cette droite décrit une surface réglée.

Dans la figure ont été indiquées quelques positions de cette droite, telles que $e_1 e'$, $c_1 c'$ etc.; la tangente en f sera de même une génératrice.

Considérons à présent l'espace limité par cette surface réglée, le plan C et la portion $e_1 q e'$ de la surface H_2O — nitrile — T. On voit sans peine que tous les points de cet espace expriment des solutions, qui se séparent en deux couches liquides, donc les compositions ont indiquées par des points de la surface C.

Le reste de l'espace intérieur du prisme — par conséquent au-dessus de la surface réglée et des plans A et B — représente des solutions sursaturées, qui se transforment, par dépôt de chlorure de sodium solide ou de nitrile solide, en une ou deux solutions.

Je réserve pour plus tard une étude plus détaillée de ce qui arrive quand on chauffe ou refroidit une solution, ou quand on ajoute un ou plusieurs constituants, etc. Cette étude peut se faire au moyen de la méthode de représentation graphique, déjà exposée dans un travail antérieure (voir *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 11, p. 717).

II. Autres cas particuliers.

Je me propose à présent de considérer d'un peu plus près les isothermes dont j'ai donné un exemple dans le système: eau, chlorure de sodium et succinonitrile. J'ai à cet effet fait usage aussi de quelques observations plus anciennes de divers opérateurs, et, dans les limites où ces matériaux se montraient utilisables, j'en ai déduit quelques isothermes. Il est en effet évident que beaucoup de recherches plus anciennes sont si incomplètes par le défaut d'un plan théorique préconçu, qu'on ne peut guère en tirer quelque conclusion.

A. Equilibre entre deux phases liquides.

L'équilibre entre deux phases liquides, quand il ne se forme pas de

phase solide est, comme nous l'avons déjà vu antérieurement, représenté par un schéma tel que la fig. 13, forme générale de ces isothermes. Je ne connais pas encore de système qui offre une isotherme de cette forme générale; mais il y a de nombreux exemples de cas spéciaux, comme on le verra ci-après.

Figurons nous que A, B et C soient les trois constituants liquides du système. La fig. 13 a été construite dans l'hypothèse que A et B sont miscibles en toute proportion, de même A et C et aussi B et C. Il ne peut donc y avoir séparation en couches que dans une solution renfermant les trois constituants.

Parmi toutes ces solutions ce ne sont que les solutions intérieures à la courbe binodale $a\,r\,r_1\,r_2\,r_3\,b\,s\,s_1\,s_2\,s_3$ qui, comme il a été dit, se dédoubleront en deux couches, dont les compositions respectives sont données par les points des courbes binodales.

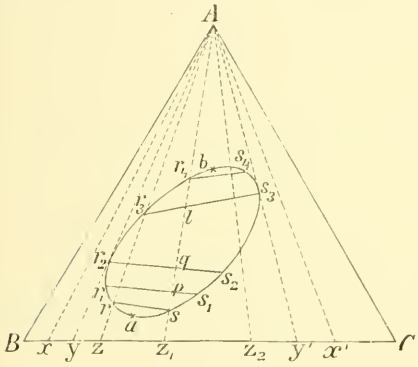


Fig. 13.

Dans la figure 13, a et b sont les deux points de plissement, r et s des points conjugués, de même r_1 et s_1, r_2 et s_2 etc.; les droites rs, r_1s_1, r_2s_2 etc. sont les „tielines". Soit une solution p comprise dans l'intérieur de la courbe binodale; menons par p la tieline r_1s_1; il faut alors que p se décompose en deux couches liquides, dont les compositions sont représentées par les points r_1 et s_1; une solution exprimée par q se dédoublera en les deux couches r_2 et s_2; une solution l en les couches r_3 et s_3, etc.

Toutes les solutions extérieures à la courbe binodale restent homogènes et ne se scindent donc jamais en deux phases liquides. Considérons à présent une solution qui ne renferme que les deux constituants B et C et soit donc exprimée par un point de la droite BC. Soit x ce point. Quand on ajoute à cette solution le constituant A, le point qui représente cette solution nouvelle se déplacera le long de la droite Ax de x vers A et se rapprochera de plus en plus de A, à mesure qu'on ajoute une plus grande quantité du constituant.

Cependant, dans aucune des solutions nouvellement formées il n'y

aura séparation en deux couches liquides, attendu que la droite Ax est complètement située en dehors de la courbe binodale. On conçoit sans peine qu'il n'y aura pas davantage de séparation quand on ajoute A à une solution des constituants B et C, que l'on représente par x'.

Menons de A les deux tangentes $Ar_2 y$ et $As_3 y'$ à la courbe binodale; il est clair que l'addition du constituant A à une solution de B et C (dont la composition est indiquée par un point de la droite By et $y'C$), ne peut jamais produire de dédoublement des nouvelles solutions.

Cela arrive au contraire quand la solution de B et C est exprimée par un point situé sur la portion yy'. Nous pouvons ici considérer trois cas. La courbe binodale est divisée par les deux points a et b en deux portions; avec chaque solution d'une des portions se trouve en équilibre une solution déterminée de la seconde. Désignons pour abréger par portion R la branche $a\, r_1\, r_2\, r_3\, r_4\, b$ et par L_r les solutions de cette portion, de même par portion S la branche $a\, s_1\, s_2\, s_3\, s_4\, b$ et par L_s les solutions de cette branche.

Les trois cas sont les suivants: la droite qui joint avec A un point quelconque de yy' coupe:

a. seulement la portion R de la courbe binodale; par exemple la droite Az;

b. seulement la portion S de la courbe binodale; par exemple la droite Az_2;

c. Les deux portions R et S; par exemple la droite Az_1.

Commençons par considérer le premier cas. Supposons une solution renfermant B et C, dont la composition soit donnée par z; l'addition du constituant A déplace ce point z le long de la droite zA.

Aussi longtemps que le point exprimant la composition des solutions nouvelles se trouve encore sur la portion zr, la solution reste homogène. Quand toutefois il est arrivé sur la portion rr_3, il y a séparation en couches, et les deux solutions L_r et L_s prennent naissance. On obtient donc successivement les solutions de la portion $r\, r_1\, r_2\, r_3$. La séparation en couches se produit donc quand la solution arrive au point r, et prend fin quand la solution a atteint le point r_3. L'addition par petites portions du constituant A transforme donc la solution homogène r en deux couches liquides, dont les compositions se modifient suivant la courbe binodale; finalement, en r_3, elle redevient une solution homogène *de la même portion* R de la courbe binodale.

Les mêmes phénomènes s'observent quand on ajoute A à une solu-

tion de composition z_2. Au début, le liquide reste homogène: plus tard il se sépare en couches, et finalement il redevient homogène. La division en couches commence et finit donc par une solution de la portion S.

Dans les deux cas qui précèdent, on obtient donc par l'addition de A une deuxième couche, qui disparaît par l'addition ultérieure de A. Mais il en est autrement dans le troisième cas. Si en effet on ajoute A à une solution de composition z_1, cette solution reste d'abord homogène et ne se stratifie que quand la composition est exprimée par un point intérieur à la courbe binodale. La séparation en couches commence donc au point s et finit en r_1; le point s appartient à la portion S, le point r_1 toutefois à la portion R de la courbe binodale, si bien qu'au début et à la fin de la séparation en couches les solutions que l'on observe n'appartiennent pas à la même branche de la courbe binodale, mais aux deux portions distinctes R et S. La stratification commence donc dans une solution L_s et se termine par l'établissement d'une solution L_r. Contrairement à ce qui avait lieu dans les deux cas précédents, la première couche disparaît donc entièrement, et la deuxième change de nature.

L'isotherme de la fig. 13 a été déterminée dans l'hypothèse que dans les mélanges des constituants, pris deux à deux, il ne peut prendre naissance deux phases liquides.

Supprimons à présent cette condition, et admettons que B et C ne soient pas miscibles en toute proportion, mais bien A avec B ou A avec C. Nous obtiendrons comme cas particulier de la fig. 13 la fig. 14, dans laquelle la courbe binodale se termine sur la droite BC, aux deux points r et s.

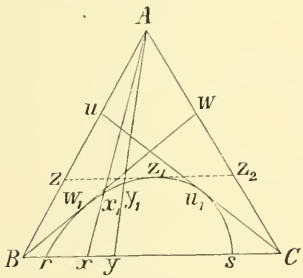


Fig. 14.

Des isothermes de cette espèce peuvent être obtenues en grand nombre. Supposons que B et C soient deux liquides non miscibles en toute proportion, A au contraire un liquide qui puisse se mélanger en toute proportion avec B comme avec C.

Cela arrive par exemple quand on prend pour A de l'alcool éthylique, pour B de l'eau et pour C du chloroforme.

Un travail très détaillé de M. W. D. Bancroft sur les „Ternary mixtures" [1]) permet de déduire un grand nombre d'isothermes de cette

[1]) *Physical Review*. 1895. Vol. III, Nos. 13, 14 et 15.

espèce. A cause de la méthode de détermination suivie par l'auteur, on ne peut cependant donner la composition des solutions conjuguées.

La méthode suivie par M. Bancroft est la suivante: il part d'une quantité déterminée (en cm.^{3}) des deux constituants B et C. Soit x le point qui exprime la composition de ce mélange, qui se dédouble en les deux phases liquides r et s. L'auteur ajoute ensuite de nouvelles portions du constituant A, ce qui déplace la composition du mélange, le long de la droite Ax, vers A, les deux solutions se modifiant suivant la courbe binodale. Il fut alors ajouté une quantité telle de A que les deux couches liquides se mélangeassent en une seule solution homogène. Il est clair que cette solution était exprimée par le point x_1 de la courbe binodale.

Si l'on mélange les constituants B et C dans une autre proportion, de telle manière que la composition du système soit exprimée p. ex. par y, l'addition de A donnera un nouveau point y_1 sur la courbe binodale.

Dans le cas de l'équilibre entre l'eau, le chloroforme et l'alcool éthylique à 20°, j'ai calculé, d'après les données de M. Bancroft, divers points de la courbe binodale, que je donne ci-dessous.

Tableau 5.

Solutions de la courbe binodale.
En molécules sur 100 molécules totales.

Alcool	Eau	Chloroforme.
18,1	1,5	80,4
36,3	10,1	53,6
40,8	29,1	30,1
37,3	49,3	13,4
31,0	61,2	7,8
26,4	69,2	4,4
13,2	86,4	0,4

La courbe binodale obtenue a été représentée schématiquement fig. 14, dans laquelle A = alcool, B = eau et C = chloroforme. Des solutions homogènes de ces trois constituants ne sont donc possibles qu'à condition que leur composition soit figurée par des points exté-

rieurs à la courbe binodale. Menons dans la fig. 14, à la courbe binodale, une tangente horizontale zz_1z_2, qui rencontre la courbe binodale en z_1; le point z_1 correspond à une teneur en alcool de 40—42 mol. (rapportées à 100 mol. totales). Par conséquent, toutes les solutions renfermant sur 100 mol. d'alcool, d'eau et de chloroforme ensemble, plus de 42 mol. d'alcool, seront situées sur la portion Axz_2, donc à coup sûr en dehors de la courbe binodale; de pareilles solutions resteront donc toujours homogènes; il ne peut y avoir séparation en couches que si la solution renferme, sur 100 molécules totales, moins de 42 molécules d'alcool.

Supposons une solution des constituants A et B, c'est-à-dire dans le présent cas d'eau et d'alcool; ajoutons le constituant C, c'est-à-dire du chloroforme, et menons du point C la tangente Cu_1u à la courbe binodale. On voit sans peine que c'est du rapport des constituants eau et alcool que dépend entièrement la formation ou la non formation de couches. Si le point exprimant la composition des solutions d'eau et d'alcool seuls est situé entre B et u, l'addition de chloroforme amènera une stratification; si au contraire il est situé entre A et u, la solution restera homogène malgré l'addition de chloroforme.

Les mêmes phénomènes se produisent quand on ajoute de l'eau à une solution d'alcool et de chloroforme; il suffit de remplacer la tangente Cu_1u par Bw_1w.

Parmi les divers systèmes de trois liquides, qui offrent des isothermes de la forme fig. 14, je n'en ai choisi qu'un seul pour servir à quelques constructions graphiques.

Des isothermes de la forme représentée fig. 14 peuvent être également prévues dans d'autres systèmes.

Imaginons par exemple que les constituants B et C soient de l'eau et de l'éther éthylique. Le point r exprimera la solubilité de l'éther dans l'eau, le point s la solubilité de l'eau dans l'éther. Les deux points r et s expriment donc la composition des deux couches qui prennent naissance à une température déterminée.

Introduisons à présent un gaz dans la solution, soit HCl, NH_3 ou un autre. Ce gaz se dissoudra dans les deux couches, qui modifieront leur composition, de telle sorte que nous obtiendrons des points de la courbe binodale. L'une des branches de cette courbe partira donc du point r, et l'autre du point s.

Les deux branches se confondront-elles de manière qu'il n'y ait plus

qu'une seule courbe telle que celle de la fig. 14? C'est ce qu'en général il est difficile de prévoir d'avance, attendu qu'il peut se produire encore nombre de complications, comme par exemple la formation d'hydrates du gaz ou d'une nouvelle phase liquide.

Il n'y a que fort peu de cas qui aient été expérimentalement étudiés et encore cette étude a-t-elle été très incomplète.

Considérons p. ex. le cas de l'équilibre dans le système eau, éther et acide chlorhydrique. Il a été fait relativement à ce système quelques déterminations par MM. Draper [1]) et Schuncke [2]), qui toutefois ne suffisent pas pour déduire l'isotherme entière. M. Schuncke a déterminé la solubilité de l'éther, à diverses températures, dans l'acide chlorhydriques aqueux de concentration diverse.

Je tire de ces déterminations le tableau 6 ci-dessous, relatif à 15°

Tableau 6.

Solutions de la courbe binodale:
Mol. H_2O. HCl et éther sur 100 mol. totales:

H_2O.	Ether.	HCl.
96,4	1,8	1,8
94,6	2,1	3,3
90,8	2,7	6,5
89,1	3,1	7,8
83,0	6,6	10,4
73 7	13,4	12,9
66,8	17,9	15,3

Construisons à présent, au moyen de ce tableau, la courbe binodale de la fig. 14*a*, dans laquelle *E* et *A* représentent respectivement l'eau et l'éther. Le point *r* exprime la solubilité de l'éther pur dans l'eau, le point *s* celle de l'eau dans l'éther. La courbe binodale est figurée par *rxs*, mais nous n'en connaissons qu'une très petite portion *rx* d'après le tableau précédent. La plus grande portion *xs*, représentée en pointillé dans la figure, est encore inconnue, de même que les solutions conjuguées

[1]) *Chem. News.* Bd. 35, p. 37.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 14, 1894, p. 331.

avec les solutions déterminées sur la portion rx, et susceptibles par conséquent d'être en équilibre avec ces dernières.

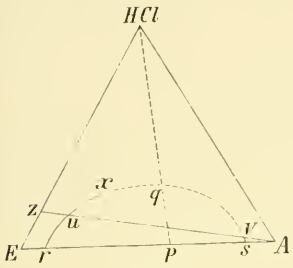


Fig. 14*a*.

M. Schuncke a opéré comme suite. Il prit une quantité déterminée d'acide chlorhydrique dilué de concentration connue et ajouta de l'éther jusqu'à ce qu'il cessât de se dissoudre, et que l'addition ultérieure amenât une séparation en couches. La quantité d'éther ajoutée lui servit à calculer la composition de la solution.

Soit, dans la fig. 14*a*, z le point exprimant la composition de l'acide aqueux. L'addition d'éther déplacera le point correspondant à la solution le long de la droite zA, de z vers A. Aussi longtemps que ce point se trouve encore sur la portion zu, la solution reste homogène: arrivé en u, l'addition ultérieure d'éther amène séparation en couches, et les deux couches liquides modifient leur composition suivant les points de la courbe binodale. Quand le point est arrivé en v, la solution ne se compose plus que de la seule couche v, et l'addition de nouvelles portions d'éther fera passer le point sur la partie vA, où les solutions redeviennent homogène.

Mélangeons maintenant de l'éther et de l'eau, et soit p le point qui exprime la composition de ce mélange. Celui-ci se compose donc des deux solutions r et s. Si l'on introduit dans les deux couches de l'acide chlorhydrique gazeux, le point p se déplace le long de la droite p — HCl vers le point HCl. Aussi longtemps que le point se trouve sur la portion pq, c'est-à-dire dans l'intérieur de la courbe binodale, on a encore deux couches liquides, dont les compositions sont indiquées par des points conjugués de la courbe binodale. Mais quand ce point est arrivé en q, il ne reste plus qu'une couche unique; et comme l'addition ultérieure de HCl fait sortir le point de la courbe binodale, on obtiendra une solution homogène.

Ce fait se vérifie d'ailleurs par l'expérience, comme il résulte des observations de M. Schuncke. Il mit dans un même vase 100 cm.^{3} d'eau et 100 cm.^{3} d'éther et fit passer dans les deux couches un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Il observa qu'après passage d'une quantité de HCl, les deux couches se mélangèrent. La même chose eut encore lieu quand au lieu de 100 cm.^{3} d'éther, il en ajouta 200, 300

400 et 500 aux 100 cm.^{3} d'eau.

Malheureusement l'auteur ne donne ni la température ni la composition des solutions, de sorte qu'on ne peut guère en tirer d'autres conclusions.

B. Equilibre avec une phase solide.

Des isothermes que j'ai théoriquement construites, plusieurs ont déjà été déterminées par voie expérimentale. C'est ainsi que l'on connaît par exemple diverses isothermes de la forme représentée fig. 15, dans laquelle lL et Mm expriment les solutions capables de faire équilibre à A solide, tandis que les points de la courbe binodale, LaM avec le point de plissement a, donnent la composition des deux couches liquides, pouvant être en équilibre l'une avec l'autre.

Ainsi que je l'ai montré antérieurement, des solutions comprises dans

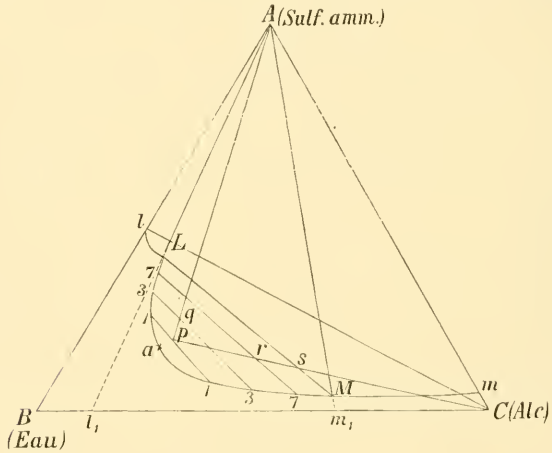


Fig. 15.

AlL et AMm sont sursaturées par rapport à A et se dédoublent en A solide et une solution de la courbe lL ou de la courbe Mm. Des solutions comprises dans le triangle ALM se décomposent en A solide et deux couches liquides de composition L et M. Des solutions intérieures à l'espace LaM ne donnent que deux couches liquides, tandis que toutes les autres solutions demeurent homogènes. Considérons p. ex. l'équilibre entre le sulfate d'ammoniaque, l'eau et l'alcool, équilibre représenté par la fig. 15, où A exprime $(NH_4)_2SO_4$, BH_2O et CC_2H_5OH.

MM. J. Traube et O. Neuberg ont publié quelques mesures rela-

tives à ces équilibres [1]), de même M. G. Bodländer. [2]). Les premiers auteurs se sont contentés de déterminer les compositions des solutions, capables de se faire équilibre deux à deux; c'est à dire qu'ils ont simplement déterminé les points de la courbe binodale *LaM*. Je ne saurais toutefois conclure de leurs données si les points *L* et *M* ont été aussi déterminés, lesquels points réclament, outre les deux couches liquides, de plus $(NH_4)_2 SO_4$ solide. En effet, les auteurs ne disent pas si dans une de leurs déterminations il y avait encore en présence du sulfate d'ammonium solide. J'ai déduit de leurs observations à 33° les compositions qui suivent.

Tableau 7.

Composition des solutions: $(NH_4)_2SO_4$ et C_2H_5OH, en mol. sur 100 mol. [$(NH_4)_2SO_4$, C_2H_5OH et H_2O] ensemble.

N°.	Couche supérieure courbe *Ma*		Couche inférieure courbe *La*	
	$(NH_4)_2SO_4$	$C_2H_5.OH$	$(NH_4)_2SO_4$	$C_2H_5.OH$
1.	1,07	27,3	5,78	5,6
2.	0,93	29,3	6,2	4,8
3.	0,79	31,4	6,4	4,27
4.	0,76	32,3	6,6	4,09
5.	0,58	36,2	7,2	3,81
6.	0,54	37,4	7,3	3,5
7.	0,4	42,3	8,03	3,17

Il résulte de ce tableau que la couche supérieure reçoit plus d'alcool et moins de sulfate d'ammoniaque que la couche inférieure. Les couches supérieures nous donnent donc les points de la portion *Ma*, les couches inférieures ceux de la portion *La* de la courbe binodale. Des sept déterminations, je n'en ai employé que trois, savoir les observations 1,3 et 7, et j'ai réuni les points conjugués par des „ticlines".

Le tableau montre encore que les deux solutions 1 diffèrent encore considérablement de composition, si bien que la position du point de plissement *a*, où les deux couches deviennent identiques, ne peut être exactement donnée.

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 1, p. 509, 1887.
[2]) *Ibid.* Bd. 7, p. 318, 1891.

Supposons à présent en équilibre les deux solutions 1. Le point exprimant la composition de ce complexe est situé sur la tieline, qui joint les deux points conjugués. Soit p ce point. Si l'on ajoute à présent le constituant C, c'est à dire l'alcool, le point exprimant la composition du mélange se déplacera le long de la droite pC vers C. Du moment que le point arrive en r, par exemple, les deux solutions 1 se seront transformées en les deux solutions 7.

On arrive au même résultat par l'expérience, comme on le voit par les travaux de MM. Traube et Neuberg. Ils ont obtenu un système des deux solutions 1 en ajoutant à 755 cm.^{3} $(NH_4)_2SO_4aq$ (340 gr. dans 1000 cm.^{3}) 250 cm.^{3} d'alcool. Quand ils ajoutèrent ensuite encore 300 cm.^{3} d'alcool, il en résulta les solutions 7.

On voit encore dans la figure, surtout par la position des points p et r relativement aux points 1 et 7, que la quantité de liquide dont se compose la courbe représentée par les points de aM, doit augmenter par addition d'alcool, ce que MM. Traube et Neuberg avaient trouvé en effet par l'expérience.

On déduira aisément du même schéma quels sont les phénomènes qui résulteront d'une addition ultérieure d'alcool.

Prenons de nouveau le système p des deux solutions 1. Si nous ajoutons le constituant A, ici donc $(NH_4)_2SO_4$, le point p se déplace le long de pA vers A. Du moment qu'il atteint p. ex. le point q, les deux solutions 3 prennent naissance. C'est ce que MM. Traube et Neuberg ont expérimentalement trouvé.

Si les auteurs avaient ajouté encore plus de sulfate d'ammoniaque solide, le point exprimant la composition du système serait finalement arrivé dans l'intérieur du triangle ALM, de telle sorte que, outre $(NH_4)_2SO_4$ solide, il aurait pris naissance les deux couches liquides L et M.

On peut donc, par l'addition de $(NH_4)_2SO_4$, amener une solution des constituants B et C — dans le cas actuel de l'eau et de l'alcool — à se diviser en couches. Car si l'on part d'une solution formée de H_2O et $C_2H_5.OH$, dont la composition est exprimée par un point de la portion l_1m_1 de la droite BC, l'addition de $(NH_4)_2SO_4$ commencera par amener la stratification (voir pour plus de détails les conclusions tirées de la fig. 13), et l'on aura finalement les deux couches L et M outre du sulfate d'ammoniaque solide.

Les phénomènes sont toutefois tout différents quand on ajoute du

sulfate ammonique solide à une solution de H_2O et $C_2H_5.OH$ dont la composition est représentée par un point de la portion Bl_1, ou m_1C. L'addition de $(NH_4)_2SO_4$ ne provoquera pas à présent de séparation en couches, mais il se formera, à côté de $(NH_4)_2SO_4$ solide, une seule solution, soit de la courbe lL soit de la courbe Mm.

M. G. Bodländer [1]) a également publié quelques observations relatives à cet équilibre. Tandis que MM. Traube et Neuberg n'ont déterminé à 33° que des points de la courbe binodale, M. Bodländer a déterminé à 15° des points des courbes lL et Mm. Quant à la courbe binodale, il n'en a déterminé que les points L et M.

Il résulte entre autres de ses observations que la courbe Mm est très rapprochée de la droite BC, et que la courbe lL est située au-dessous de la droite lC, comme on le voit dans la fig. 15.

J'ai rassemblé dans le tableau ci-dessous les compositions des solutions, telles que je les ai calculées au moyen des données de M. Bodländer.

Tableau 8.

Composition des solutions, rapportée à 100 mol. totales.

N°.	$(NH_4)_2SO_4$	$C_2H_5.OH$	
1.	9,18	—	Point l.
2.	7,17	4,48	Solution de la courbe lL.
3.	6,83	5,7	Point L.
4.	1,1	27,7	Point M.
5.	1,0	27,2	
6.	0,3	35,7	
7.	0,08	49,8	Solutions de la courbe Mm.
8.	0,03	59,5	
9.	0,000	83,1	

Imaginons à présent une solution saturée, à 15°, de $(NH_4)_2SO_4$ et d'eau. Cette solution est représentée par le point l. L'addition d'alcool déplacera ce point le long de la droite lC, de l vers C. Aussi longtemps que ce point est encore situé dans l'intérieur de la portion lAL, la solu-

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 7, p. 318.

tion se dédoublera en sulfate ammonique solide et une solution de la courbe lL. L'addition d'une plus grande quantité d'alcool fait entrer le point dans le triangle ALM, si bien que du sulfate ammonique solide se dépose, tandis que le liquide se sépare en couches. La composition des couches est indiquée par les points L et M (voir tableau 8, nos. 3 et 4). L'addition ultérieure d'alcool fait passer le point dans l'intérieur de la portion AMm; les deux couches L et M ont donc disparu et il ne reste plus, outre $(NH_4)_2SO_4$ solide, qu'une solution de la courbe Mm.

Les phénomènes précédents, déduits de la figure, ont été également observés expérimentalement par M. Bodländer, quand il ajouta de l'alcool à une solution saturée de sulfate ammonique.

C'est ainsi qu'il obtint à 15°, stratification et dépôt de $(NH_4)_2SO_4$ solide, quand il mit en présence

a. 169 cm.³ de solution saturée de $(NH_4)_2SO_4$ et 40 cm.³ d'alcool.
b. 140 „ „ „ „ „ „ „ 60 „ „
c. 120 „ „ „ „ „ „ „ 80 „ „

Les compositions des deux solutions doivent être exprimées ici chaque fois par les points L et M, et par suite demeurer invariables. Je tire des données de M. Bodländer les compositions qui suivent:

	pour L		pour M	
	$(NH_4)_2SO_4$	C_2H_5OH	$(NH_4)_2SO_4$	C_2H_5OH
a.	6,76	5,54	1,1	24,7
b.	6,72	5,74	1,1	25,5
c.	7,03	5,84	1,05	27,02

a et *b* concordent bien, mais il n'en est pas tout à fait de même de *c*. M. Bodländer croit que l'écart présenté par *c* peut tenir à une faible différence de température.

Dans le tableau 8, j'ai pris pour les compositions de L et M (Nos. 3 et 4) la moyenne de *a*, *b* et *c*.

M. Bodländer dit encore que la quantité de liquide de la couche M, qui a pris naissance dans les expériences ci-dessus, était dans le cas *a* de 35 cm.³, dans le cas *b* de 90 cm.³ et dans le cas *c* de 125 cm.³

Je vais montrer à présent que ceci s'accorde avec la théorie.

Considérons à cet effet le cas *a*. L'auteur partit de 160 cm.³ d'une

solution saturée de sulfate d'ammoniaque. Comme le poids spécifique = 1,244, il y avait en solution 199 gr. $[H_2O + (NH_4)_2SO_4]$. D'où l'on déduit 6,33 mol. H_2O + 0,64 mol. $(NH_4)_2SO_4$ (c.-à-d. gr.-mol.) M. Bodländer ajoute 40 cm.³ d'alcool, c.-à-d. 0,69 mol. C_2H_5OH, également en gr.-mol. La composition du mélange est donc la suivante : 6,33 mol. H_2O + 0,69 mol. C_2H_5OH + 0,64 mol. $(NH_4)_2SO_4$; c'est-à-dire en tout 7,66 mol. Si l'on introduit dans la fig. 15 le point exprimant la composition de ce système (la figure étant *exactement* dessinée au moyen du tableau), on s'aperçoit que ce point se trouve *compris dans le triangle ALM*, de sorte que, comme l'auteur l'a vu, il doit y avoir scission en couches et dépôt de sulfate d'ammoniaque solide.

Fig. 16.

Dans la fig. 16, j'ai reproduit le triangle de la fig. 15. Le point x est celui qui exprime la composition du système.

La quantité de solution M, qui résulte du mélange, est la $\frac{xA}{x_1A} \times \frac{x_1L}{LM}$ partie du système, de telle sorte que cette solution M renferme

$$\frac{xA}{x_1A} \times \frac{x_1L}{LM} \times 7{,}66 \text{ mol.}$$

Une construction graphique exacte me donna pour xA 166 mm., pour x_1A 171 mm., pour x_1L 6 mm. et pour LM 34 mm., de sorte que la solution M est formée de

$$\frac{166}{171} \times \frac{6}{34} \times 7{,}66 = 1{,}31 \text{ mol.}$$

La composition de la solution M (voir tableau 8) est la suivante: 1,1 mol. $(NH_4)_2SO_4$, 25,7 mol. C_2H_5OH et 73,2 mol. H_2O, donc ensemble 2645 gr. ou $\frac{2645}{0{,}953} = 2775$ cm.³, puisque d'après M. Bodländer le poids spécifique de cette couche M est 0,953. Or, si une couche M renfermant en tout 100 mol. a un volume de 2775 cm.³, la quantité de M qui a pris naissance (et qui ne renferme en tout que 1,31 mol.) doit être de $\frac{1{,}31}{100} \times 2775$ cm.³ = 36,3 cm.³

Par l'expérience M. Bodländer a trouvé 35 cm.^{3}

Dans les deux cas *b* et *c* j'ai pu constater également une concordance satisfaisante avec les mesures de M. Bodländer.

On pourrait de la même manière calculer la quantité de matière de la couche L_1 et celle du $(NH_4)_2SO_4$ déposé. Comme M. Bodländer toutefois n'a pas déterminé ces quantités, je ne les ai pas calculées non plus.

On pourrait tirer de la fig. 15 encore diverses conclusions; mais après ce qui a été dit le lecteur pourra aisément les découvrir lui-même.

Ce n'est pas seulement le sulfate d'ammoniaque qui à la propriété de provoquer la séparation en couches de mélanges d'eau et d'alcool éthylique; cela a encore lieu pour la potasse, la soude, le phosphate de sodium, les carbonates de potassium et de sodium, les sulfates de sodium, de magnésium et de zinc, l'alun de potasse, le sulfate de manganèse, etc. [1])

Je ne connais que quelques observations isolées relatives à la solubilité, et je ne saurais donc certifier que les isothermes ont une forme pareille à celle de la fig. 15. Il se peut qu'il prenne naissance une des autres isothermes que j'ai construites. M. H. Lescoeur a également publié [2]) quelques observations relatives à la solubilité du carbonate de potassium dans les mélanges d'eau et d'alcool; il ne les a pas cependant exactement interprétées.

Dans ce système, il prend naissance deux couches, dont l'une renferme beaucoup d'eau et de carbonate de potassium, et l'autre beaucoup d'alcool. M. Lescoeur a étudié en détail la composition de cette couche. Comme il a toujours trouvé la même composition, il croit ne pouvoir expliquer ce fait qu'en admettant qu'il se soit formé une combinaison d'eau et d'alcool, à laquelle il attribue la formule $(C_2H_6O)_2.H_2O$, parce que l'eau et l'alcool se rencontrent dans cette proportion.

Cependant la composition constante de cette couche ne suffit pas à justifier l'hypothèse de l'auteur, car la constance de composition est due aux quatre phases en présence dans le système de trois constituants, savoir deux phases liquides, du carbonate de potassium solide et de la vapeur. La composition des deux couches est donc exprimée par

---

[1]) J. Traube und O. Neuberg. *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 1., p. 509, 1887. — Schiff, *Ann*, Bd. 118, 1861, p. 364.

[2]) *Ann. de Chim. et de Phys.* 7e série. T. 9, p. 542.

deux points tels que L et M de la fig. 15. Or ces deux points se déplacent quand la température varie, comme je l'ai expérimentalement démontré dans le système $NaCl$, $C_2H_4.(CN)_2$ et H_2O; et si M. Lescoeur détermine la composition de cette couche à d'autres températures, il trouvera sans le moindre doute une composition différente. De plus ce n'est pas seulement la couche par lui étudiée qui à température constante aura toujours une composition constante, mais aussi l'autre; et il aurant donc pu admettre tout aussi bien pour cette deuxième couche une combinaison d'eau et d'alcool.

J'ai déterminé ci-dessus quelques isothermes dans le système eau, chlorure de sodium et nitrile succinique; ces isothermes peuvent être représentées par le schéma fig. 15, à condition de prendre pour $ANaCl$ pour BH_2O et pour C le nitrile. Le tableau suivant donne, à 72°, la composition des solutions de la courbe binodale, rapportée à 100 mol. des trois constituants réunis.

Tableau 9.

	Couche inférieure Courbe La			Couche supérieure Courbe Ma			
	No.	$NaCl$	Nitrile	No.	$NaCl$	Nitrile	
Point L	1	9,74	3,05	2	0,6	68,68	Point M
	3	3,98	5,94	4	0,71	47,21	
	5	2,15	10,45	6	0,91	34,48	
	7	2,14	10,69		—	—	
		—	—	8	1,15	23,50	

Le n°. 1 donne la composition de la solution L; le n°. 2 celle de la solution M. Les nos. 1, 3, 5, 7 sont des solutions de la portion La; les nos. 2, 4, 6 et 8 des solutions de la portion Ma de la courbe binodale (fig. 17.)

Les solutions 1 et 2 sont des solutions conjuguées; de même 3 et 4, 5 et 6.

Les points L et M sont très faciles à obtenir, attendu que l'on doit observer $NaCl$ sous forme de phase solide; les autres points de la courbe binodale s'obtiennent plus difficilement, Aussi ai-je procédé comme suit. Je partis d'une solution formée seulement d'eau et de nitrile, dont la

composition était ± 20 mol. nitrile sur ± 80 mol. H_2O. Soit, dans la fig. 17, x cette solution, qui reste homogène à 72° (voir ci-dessus p. 23) L'addition de $NaCl$ en modifie la composition suivant les points successifs de la droite xA, dans le sens de x vers A. J'observai qu'au début la solution conserve son homogénéité malgré l'addition de $NaCl$; le point exprimant la composition de la nouvelle solution était donc encore situé sur la portion xx_1 de la droite xA. L'addition ultérieure de $NaCl$ fit toutefois passer ce point dans l'intérieur de la courbe binodale, si bien qu'il y eut séparation en couches. J'obtins ainsi les nos. 5 et 6. Les nos. 3 et 4 furent réalisés d'une manière analogue: j'ajoutai $NaCl$ à une solution d'eau et de nitrile, de composition x, mais j'en ajoutai une plus grande quantité. On voit aisément dans la fig 17 que par l'addition ultérieure de $NaCl$ il prendra finalement naissance les deux couches L et M outre du chlorure de sodium solide. Au moyen de la solution no. 8 (voir la tableau précédent et la fig. 17), j'ai préparé comme suit la solution no. 7. En abandonnant la solution pendant un temps assez long, à une température de 72°, de manière qu'il y eût évaporation de l'eau, la solution se troubla, et finalement il prit naissance une couche nouvelle, dont la quantité augmenta constamment. Comme cette nouvelle couche descendait au fond, elle avait la composition d'une solution de la branche La de la courbe binodale. C'est du reste ce qui doit arriver, si l'on se rapporte à la fig. 17. En effet, à mesure que l'eau s'évapore, la solution 8 se déplacera le long de la droite $B8$, non dans le sens de B, mais en sens contraire, de manière qu'elle doit pénétrer dans l'intérieur de la courbe binodale et qu'il doit donc y avoir séparation en couches. Si l'évaporation est assez forte il prendrait naissance les couches L et M, et finalement il y aurait dépôt de $NaCl$ à l'état solide.

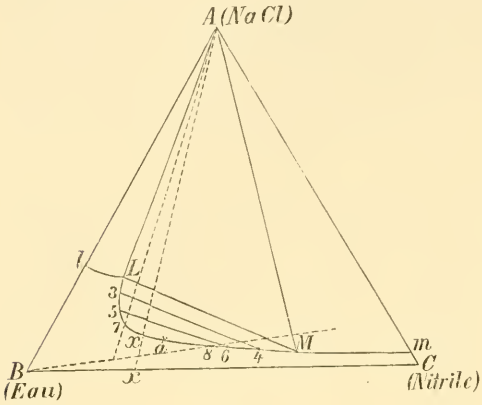


Fig. 17.

J'ajoutai à présent peu à peu de l'eau au système de deux solutions,

ce qui produisit de nouveau la solution 8. Malgré l'addition ultérieure d'eau, elle reste homogène, et dans cet état elle s'exprime par un point *p* de la droite *B* 8. L'addition de *NaCl* déplace le point le long de la droite *pA* dans le sens de *A*. Au début, la solution resta encore homogène, attendu qu'elle reste en dehors de la courbe binodale; mais elle finit par se troubler, et au bout de quelque temps il se forma une petite quantité d'une nouvelle couche, qui flottait à la surface de la première, et représentait donc une solution de la portion *aM* de la courbe binodale. La couche inférieure était la solution no. 7, située par conséquent dans le voisinage immédiat du point d'intersection de la droite *Ap* avec la courbe binodale. Il se fit tout à fait par hasard que le point 7 était situé tout près du point 5 (voir le tableau 9).

La fig. 17 et le tableau correspondant montrent que la courbe binodale *LaM*, à partir de *L*, se rapproche de plus en plus de la droite *BC*, de telle sorte que, quand la teneur en nitrile augmente, la solubilité du chlorure de sodium diminue dans les deux couches.

Mais il n'en est pas ainsi à une température quelconque, ainsi que je l'ai trouvé aussi vers 55,5° par exemple. A cette température l'isotherme à une forme semblable à celle que l'on voit dans la fig. 18. Le point de plissement *a* de la courbe binodale est situé sur le côté *BC* du triangle.

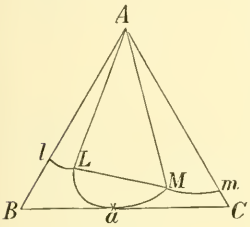


Fig. 18.

Dans le tableau suivant je donne la composition des solutions de cette courbe binodale à 55,5°.

Tableau 10.

Couche inferieure. Courbe *La*				Couche supérieure. Courbe *Ma*			
No.		*NaCl*	Nitrile	No.		*NaCl*	Nitrile
1.	Point *L*	9,74	2,59	2.	Point *M*.	0,41	74,8
3.		4,87	3,82	4.		0,39	60,91
5.		1,27	6,91	6.		0,28	44,79
7.		0,42	9,1	8.		0,16	35,65

Le no. 1 donne la composition du point *L*, le no. 2 celui du point *M*. Les solutions 1, 3, 5 et 7 appartiennent à la partie *La*, les solutions 2,

4, 6 et 8 à la partie *Ma* de la courbe binodale. La solubilité du chlorure de sodium diminue donc, quand la teneur en nitrile augmente, pour les solutions de la portion *La*. Il en est tout autrement pour les solutions de la portion *aM*, ici la solubilité du *NaCl* augmente avec la teneur en nitrile, bien que d'une manière toute graduelle.

Bien des conséquences se laissent encore déduire des figures 5 et 6, ainsi que des autres isothermes que j'ai déterminées dans le système eau, chlorure de sodium et succino-nitrile. D'après les développements précédents le lecteur n'aura aucune peine à les découvrir lui-même.

On connaît encore divers autres systèmes de trois constituants, qui peuvent présenter le dédoublement en couches. La plupart toutefois n'ont été qu'incomplètement étudiés.

C'est ainsi que, d'après M. de Forcrand, il y a stratification dans le système

$$CHCl_3 . H_2S \text{ et } H_2O.$$

Dans ce système, il prend naissance, outre deux phases liquides, une phase solide

$$CHCl_3 . 2\,H_2S . 23\,H_2O$$ [1].

Les deux couches liquides doivent donc avoir à chaque température déterminée une composition définie. M. de Forcrand n'a pas approfondi la composition de ces couches, mais s'est occupé de la phase vapeur, qui à basse température est presque exclusivement formée de H_2S et $CHCl_3$. Il trouve que cette phase à une température déterminée a une composition constante, indépendante de la quantité des diverses phases.

Or il est évident qu'il doit en être ainsi, car les trois constituants sont ici présents, la température demeurant constante, en quatre phases, savoir deux couches liquides, la combinaison solide et la phase vapeur. Ce n'est que quand la température change que les deux couches liquides et la phase vapeur changeront de composition. M. de Forcrand a prouvé par l'expérience que cela a réellement lieu pour la phase vapeur.

Dans un travail ultérieur sur la tension de vapeur dans les systèmes de trois corps je reviendrai sur ces phénomènes.

---

[1]) *Ann. de chim. et de phys.* 5e série. T. 28, pp. 1—66, 1883.

Dans tous les cas précédemment étudiés, je n'ai pu donner que des exemples qui se rattachent à l'isotherme de la fig. 3, et dans lesquels il n'apparaît donc qu'un seul triangle *ALM*. On n'en connaît pas encore jusqu'ici dans lesquels il prenne naissance deux triangles, et du genre de ceux que j'ai théoriquement traités dans mon précédent travail [1]).

Une note ultérieure, dans laquelle je ferai rapport sur l'étude expérimentale de l'équilibre dans le système: eau, éther et succinonitrile, fournira des exemples d'isothermes de cette espèce. Ces exemples se compliquent un peu en raison de la possibilité que dans ce système il prenne naissance *trois* couches liquides.

Leyde. Laboratoire de chimie inorganique de l'Université.

[1]) *Arch. Néerl.*, pp. 428 et 431 du tome précédent; figs. 18 et 21.

SUR LA REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES ÉQUILIBRES A L'AIDE DE LA FONCTION ζ.

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Les phénomènes d'équilibre d'un mélange de deux substances à une température donnée se décrivent le plus facilement en faisant usage des propriétés de la fonction ψ. Exprime-t-on ψ en fonction du volume et de la composition, on obtient une des fonctions que l'on appelle caractéristiques, parce que leurs dérivées partielles et certaines combinaisons de ces dérivées suffisent pour faire connaître les autres grandeurs thermodynamiques. La fonction ψ est uniforme. Cette propriété, dont la conséquence géométrique est qu'elle se représente par une seule nappe continue, est la raison principale pour laquelle on la préfère à toute autre dont on pourrait également se servir dans les questions d'équilibre. Dans ma Théorie Moléculaire [1]) je ne m'en suis servi qu'après m'être demandé si la fonction $\zeta = \psi + pV$ ne serait pas plus avantageuse. Cette fonction ζ, contenant la température, la pression et la composition du mélange, est également une fonction caractéristique et peut donc aussi servir à trouver les conditions d'équilibre. A certains points de vue elle offre même quelques avantages. C'est ainsi que pour des valeurs données de τ et p, l'expression de ζ pour un mélange de deux substances se représente non plus par une surface mais simplement par une courbe. L'équilibre de deux phases coexistantes n'est pas déterminé par un plan bitangent, mais par une droite bitangente. En laissant varier la pression, on engendre une nouvelle surface, sur laquelle les phases coexistantes sont données par le lieu géométrique des points où de telles droites bitangentes touchent les sections perpendicu-

---

[1]) *Arch. Néerl.*, T. XXIV.

laires à l'axe des p. Mais le grand désavantage attaché à son emploi c'est qu'en général pour chaque mélange homogène elle a trois valeurs, ainsi que je l'ai représenté à la fig. 1 de ma Théorie Moléculaire.

En représentant géométriquement la fonction ζ pour un mélange déterminé, même quand la température et la pression sont données, on obtient en général trois points. Laisse-t-on varier la composition on obtient donc trois courbes pour un mélange de deux substances, et si le mélange est formé par trois substances, une surface à trois nappes. Ces trois points existent pour chaque mélange qui à la température et sous la pression donnée peut exister à l'état de liquide et à l'état de vapeur. Le plus haut point est celui qui correspond à l'état instable; le point le plus bas appartient à l'état gazeux ou liquide selon la pression. Il existe toujours une pression pour laquelle les deux derniers points se confondent; pour des pressions supérieures le point liquide est situé le plus bas, pour des pressions inférieures le contraire a lieu. Pour une substance simple la pression à laquelle les deux points se confondent est la „tension maxima ou tension de la vapeur saturée." Pour un mélange cette pression a les mêmes propriétés géométriques sans avoir les mêmes propriétés physiques; on ne peut donc lui donner le même nom; nous la qualifierons pour cette raison de „pression de coïncidence."

Supposons en premier lieu que nous ayons affaire à un mélange de trois substances, et que nous ayons choisi la pression de telle manière que pour toutes les compositions possibles elle soit supérieure à la pression de coïncidence. Dans ce cas les trois nappes qui représentent la fonction ζ sont séparées dans toute leur étendue. Pour qu'il y ait équilibre à une température et sous une pression données il faut que la valeur de ζ soit minimum; nous n'avons donc à nous occuper que de la nappe inférieure, c.-à-d. que les propriétés de la nappe liquide sont décisives. Si cette nappe est partout convexe, une seule phase liquide homogène est possible; d'autres formes peuvent donner deux ou trois phases liquides coexistantes, déterminées alors par les points où un même plan tangent touche la nappe. Parfois il sera possible de déduire des propriétés que présentent les 3 substances prises deux à deux, les phénomènes présentés par le mélange des trois substances. Géométriquement parlant, cela revient à dire qu'il sera possible de conclure aux propriétés de toute la nappe en partant des propriétés qu'elle présente aux bords.

Imaginons en second lieu que la pression pour laquelle on veut étu-

dier l'équilibre soit inférieure à la pression de coïncidence d'un certain mélange; ce cas se présente certainement lorsque la pression choisie est inférieure à la tension maxima d'un des constituants; alors il n'est plus vrai de dire que la nappe liquide est partout inférieure aux deux autres. Pour toutes ces compositions, pour lesquelles la pression choisie est inférieure à la pression de coïncidence, il y a une nappe vapeur sous une nappe liquide. Or, la surface ζ étant construite pour des valeurs données de τ et p, l'équilibre s'obtient en menant des plans tangents soit à une même nappe, soit à des nappes différentes; l'équilibre est donc encore possible entre les phases liquide et vapeur. En changeant la valeur de p on modifie et la forme de la nappe liquide, et la position relative des nappes liquide et vapeur. Si l'on ne tient pas compte des écarts de la loi des gaz parfaits la forme de la nappe vapeur est invariable. En effet, pour une phase homogène, τ restant constant, on a $d\zeta = Vdp$. A l'état gazeux V est, pour une quantité moléculaire, indépendant de la nature des molécules, donc le même pour tous les mélanges. A l'état liquide V est variable et le déplacement vers le haut qui accompagne une variation de p n'est pas le même pour tous les points de la surface ζ. Toutefois, comme Vdp peut être considéré comme très petit, une variation de p n'entraîne qu'une petite modification dans la forme de la nappe liquide. Aussi longtemps que la pression est telle, que la nappe vapeur est située au-dessous de la nappe liquide, tous les mélanges liquides, dont les compositions donnent des points situés à l'intérieur de l'intersection des deux nappes, ne peuvent s'obtenir que par des phénomènes de retard. Et ceci n'a pas seulement lieu pour les points dont il vient d'être question; il en est encore de même de tous les points situés à l'intérieur du lieu géométrique décrit, sur la nappe liquide, par un plan tangent roulant à la fois sur les nappes liquide et vapeur. De tous les états d'équilibre possibles, à l'existence desquels on conclurait en se basant sur les propriétés de la nappe liquide seule, on voit donc qu'en général le plus grand nombre disparaissent. Une ligne connodale peut donc être interrompue — un point de plissement éliminé.

Un cas particulier se présente lorsque la pression est choisie de telle manière que la nappe vapeur soit précisément tangente au plan tangent triple de la nappe liquide; ce cas se réalise immédiatement si, dans un espace vide, on introduit un mélange tel que, en dehors de trois liquides imparfaitement miscibles, on ait encore une phase vapeur. Si le

point de contact de la nappe vapeur tombe à l'intérieur du triangle formé par les points de contact avec la nappe liquide, cette pression particulière est en même temps la plus haute pression sous laquelle la phase vapeur peut encore exister. Si, au contraire, ce point tombe en dehors du triangle, la pression peut être élevée jusqu'au point d'atteindre la plus haute tension maxima des trois constituants.

Si l'on avait choisi la température et la pression de telle façon qu'un ou plusieurs des constituants ou de leurs combinaisons pussent exister à l'état solide, il faudrait ajouter à la surface ζ d'autres points qui seraient les sommets de cônes enveloppes. [1])

La construction que nous venons de décrire et les propriétés de la surface ζ que nous venons d'employer se déduisent immédiatement du principe d'équilibre mis sous la forme suivante: une quantité donnée de matière prise à une température et sous une pression données, se répartit de telle façon que la valeur totale de ζ soit aussi petite que possible.

Si nous avons un mélange de trois substances, et si nous représentons par $1-x-y$, x et y les nombres de molécules, ζ dépend uniquement de x et y, et présente la forme suivante:

$$\zeta = MRT\{(1-x-y)\log(1-x-y)+x\log x+y\log y\}+$$
$$+pV-MRT\log(V-b_{xy})-\frac{a_{xy}}{V}+Ax+By+C.$$

On doit se figurer la quantité V exprimée en fonction de p, T, x et y. En général elle a trois valeurs pour chaque valeur de p, d'où les trois nappes de la surface ζ. Les valeurs de ζ ne sont réelles que pour des points situés à l'intérieur du triangle rectangle formé par les axes X et Y, et par une droite qui intercepte sur ces axes des longeurs égales à l'unité. Du principe d'équilibre on déduit que $\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_y$ et $\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_x$ ont partout la même valeur; il doit en être de même de $\zeta - x\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_y - y\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_x$. Les conditions de stabilité de l'équilibre sont $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}$ et $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}-$

[1]) Voir p. e. F. A. H. SCHREINEMAKERS, ci-dessus, p. 28, fig. 3. Cette figure renferme toutefois une inexactitude: la ligne aMm doit présenter une discontinuité au point M. La branche aM fait partie de la ligne connodale de la nappe liquide et la branche Mm appartient au cône enveloppe.

$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)^2 > 0$. A ses limites, c.-à-d. au-dessus du contour du plan de base, chaque nappe a un plan tangent vertical, mais pour des températures élevées et à une pression convenable (circonstances critiques) il se peut qu'au-dessus d'une partie du plan de base les trois nappes coïncident. Toute section verticale de la nappe liquide, pour autant qu'elle existe comme nappe séparée, tourne à ses extrémités sa convexité vers le bas et présente deux points d'inflexion ou n'en présente pas. Si à l'état liquide les trois substances composantes A, B, C sont parfaitement miscibles, la nappe liquide est partout convexe-convexe. Si A et B ainsi que A et C sont miscibles en toute proportion sans que B et C le soient, il existe un pli et la nappe doit certainement présenter un point de plissement. Si A et B seuls sont parfaitement miscibles, le pli partage la surface en deux portions convexe-convexes tout-à-fait séparées, et quand A et B aussi sont imparfaitement miscibles il y a trois portions séparées. Toutes les particularités présentées par la surface ψ pour un mélange de deux substances se retrouvent dans la nappe liquide de la surface ζ pour un mélange ternaire. Toutefois la question n'est pas encore tranchée de savoir si dans certains cas un pli peut se diviser en deux, ou si la nappe peut présenter un pli complètement fermé avec deux points de plissement. Pour la surface ψ cette éventualité pouvait être prédite.

Les règles précédentes relatives à la fonction ζ peuvent aussi être déduites des propriétés de la fonction ψ. Pour qu'il y ait équilibre il faut que les expressions $\frac{\partial \psi}{\partial V}$, $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V$, $\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_V$ et $\psi - V\frac{\partial \psi}{\partial V} - x\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V - y\left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_V$ soient constantes à travers tout l'espace [1]). Et l'on a pour condition de stabilité:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}(\delta V)^2 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}(\delta x)^2 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}(\delta y)^2 + 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial V \partial x}\delta V \delta x + \\ + 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial V \partial y}\delta V \delta y + 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}\delta x \delta y > 0.$$

Comme

$$-\frac{\partial \psi}{\partial V} = p, \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_V = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_p, \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)_V = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_p$$

nous avons aussi

---

[1]) Voir *Arch. Néerl.*, t. XXIV.

$$\psi - V\frac{\partial\psi}{\partial V} - x\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_V - y\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_V = \zeta - x\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_p - y\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_p.$$

Nous retrouvons ainsi les conditions de l'équilibre; en faisant usage de la fonction ψ, nous déduisons de plus que la pression doit être la même partout, du moins en l'absence de forces extérieures, une condition que nous supposons réalisée en employant la fonction ζ.

La condition de stabilité peut être mise sous la forme

$$\frac{1}{\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}}\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}\delta V + \frac{\partial^2\psi}{\partial V\partial x}\delta x + \frac{\partial^2\psi}{\partial V\partial y}\delta y\right\}^2 + \left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V\partial x}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}}\right\}\delta x^2 +$$

$$+\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V\partial y}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}}\right\}\delta y^2 + 2\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y} - \frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial V\partial x}\frac{\partial^2\psi}{\partial V\partial y}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}}\right\}\delta x\delta y > 0,$$

ou, plus brièvement

$$\frac{1}{\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}}(-\delta p)^2 + \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_p\delta x^2 + \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\right)_p\delta y^2 + 2\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}\right)_p\delta x\delta y > 0$$

ou encore

$$\frac{(\delta p)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}} + \frac{\left[\delta\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)\right]^2}{\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}} + (\delta y)^2\left\{\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}\right)}{\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}}\right\} > 0.$$

Pour des variations où p reste constant, nous retrouvons les conditions de stabilité précédentes, et nous voyons en outre que $\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}$ doit être positif, ce que nous admettons en employant la fonction ζ.

Si l'on varie la température ou la pression, on modifie la surface ζ, donc aussi la forme du pli sur la nappe liquide — de sorte que la projection de la ligne connodale est également modifiée. L'équation différentielle, qui nous fait connaître les particularités de cette modification, peut s'écrire

$$V_{21}\,dp = \frac{W_{21}\,d\tau}{\tau} + \left\{(x_2 - x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\,\partial y_1}\right\} dx_1 +$$
$$+ \left\{(x_2 - x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\,\partial y_1} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}\right\} dy_1 \;..(1).$$

La signification des grandeurs V_{21} et W_{21} est la suivante: V_{21} représente la diminution de volume qui accompagne le passage d'une quantité moléculaire de la deuxième phase dans la première, en supposant que la première phase ait une masse si grande que la concentration n'en soit pas modifiée par ce transport, — et W_{21} est la quantité de chaleur mise en liberté pendant ce processus.

Cette équation (1) s'obtient de la manière suivante: on a

$$d\varepsilon = \tau\,d\eta - p\,dV + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)_{\eta V y} dx + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial y}\right)_{\eta V x} dy$$
$$d\psi = -\eta\,d\tau - p\,dV + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{\tau V y} dx + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{\tau V x} dy$$
$$d\zeta = -\eta\,d\tau + V\,dp + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{\tau p y} dx + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_{\tau p x} dy \;.....(2).$$

La dernière de ces équations nous apprend quel est le changement introduit dans ζ, lorsqu'on fait varier soit p, soit τ, soit ces deux facteurs à la fois, x et y restant constants.

Ensuite, nous déduisons de (2):

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\,\partial p}\right)_{\tau y} = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{p\tau y}, \quad \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial y\,\partial p}\right)_{\tau x} = \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{p\tau y},$$
$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\,\partial\tau}\right)_{py} = -\left(\frac{\partial\eta}{\partial x}\right)_{py\tau} \text{ et } \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial y\,\partial\tau}\right)_{px} = -\left(\frac{\partial\eta}{\partial y}\right)_{px\tau}.$$

De

$$\zeta = M_1\,\mu_1\,(1 - x - y) + M_2\,\mu_2\,x + M_3\,\mu_3\,y$$

ou

$$\zeta = M_1\,\mu_1 + x\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{yp\tau} + y\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_{xp\tau}$$

il résulte que

$$d\zeta = dM_1\,\mu_1 + x\,d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{yp\tau} + y\,d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_{xp\tau} + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{yp\tau} dx + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_{xp\tau} dy.$$

Si nous combinons cette dernière équation avec (2), nous obtenons

$$Vdp = \eta d\tau + dM_1 \mu_1 + xd\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{yp\tau} + yd\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_{xp\tau} \quad \ldots\ldots (3).$$

Or

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{yp\tau} = \frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}dx + \frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}dy + \frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial p}dp + \frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial\tau}d\tau$$

ou bien

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{yp\tau} = \frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}dx + \frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}dy + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{yp\tau}dp - \left(\frac{\partial\eta}{\partial x}\right)_{py\tau}d\tau.$$

De même

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_{yp\tau} = \frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}dx + \frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}dy + \frac{\partial V}{\partial y}dp - \frac{\partial\eta}{\partial y}d\tau.$$

Si maintenant on a deux phases qui sont en équilibre l'une par rapport à l'autre sous la pression p et à la température τ, de sorte que les valeurs de $\frac{\partial\zeta}{\partial x}$ et $\frac{\partial\zeta}{\partial y}$ sont les mêmes, et deux autres phases qui coexistent sous une pression et à une température un peu différente, on a aussi bien

$$V_1 dp = \eta_1 d\tau + dM_1\mu_1 + x_1 d\frac{\partial\zeta}{\partial x_1} + y_1 d\frac{\partial\zeta}{dy_1}$$

que

$$V_2 dp = \eta_2 d\tau + dM_1\mu_1 + x_2 d\frac{\partial\zeta}{\partial x_1} + y_2 d\frac{\partial\zeta}{\partial y_1}$$

ou bien

$$(V_2 - V_1)\,dp = (\eta_2 - \eta_1)\,d\tau + (x_2 - x_1)\,d\frac{\partial\zeta}{\partial x_1} + (y_2 - y_1)\,d\frac{\partial\zeta}{\partial y_1}.$$

Si l'on développe $d\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}$ et $d\frac{\partial\zeta}{\partial y_1}$, on trouve

$$\left[V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1} - (y_2 - y_1)\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right]dp =$$

$$= \left[\eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1} - (y_2 - y_1)\frac{\partial\eta_1}{\partial y_1}\right]d\tau +$$

$$+ \left[(x_2 - x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1{}^2} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1}\right]dx_1 +$$

$$+ \left[(x_2 - x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1} + (y_2 - y_1)\frac{\partial_2\zeta}{\partial y_1{}^2}\right]dy_1,$$

ce que l'on peut mettre sous la forme (1).

Posant dp et $d\tau$ égaux à zéro, nous trouvons pour équation différentielle de la ligne connodale:

$$\left[(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}+(y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1}\right]dx_1+$$
$$+\left[(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1}+(y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}\right]dy_1=0.$$

La relation entre la direction de la droite qui joint les noeuds 1 et 2, et la direction de la ligne connodale au point 1 [1]) s'obtient de la façon suivante. Considérons l'ellipse

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}x^2+\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}y^2+2\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}xy=1$$

et traçons une droite parallèle à l'une des directions; l'autre direction est alors conjuguée à la première par rapport à l'ellipse.

Posons $d\tau=0$; l'équation

$$V_{21}dp=\left\{(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}+(y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1}\right\}dx_1+$$
$$+\left\{(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1}+(y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}\right\}dy_1$$

nous fait connaître comment la ligne connodale se déplace lorsque la pression s'élève. Si l'on prend un dx_1 et dy_1 sur la ligne connodale, $dp=0$; si les dx_1 et dy_1 s'écartent de la ligne connodale, le dp est positif d'un côté, négatif de l'autre côté de la courbe. Si nous choisissons le dx_1 et le dy_1 sur une droite joignant deux noeuds, de sorte que $\frac{dx_1}{x_2-x_1}=\frac{dy_1}{y_2-y_1}$, $V_{21}\,dp$ devient positif, puisque pour toutes les valeurs de φ on a

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\cos^2\varphi+\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\cos^2\varphi+2\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}\cos\varphi\sin\varphi>0.$$

Ceci s'applique également à l'autre noeud.

On voit ainsi que, dans le cas où $V_{21}>0$, par augmentation de pression la ligne connodale se déplace vers des mélanges qui se séparent à basse pression. Si en même temps $V_{12}>0$, on peut parler d'un rétrécis-

[1]) Une relation pareille a été remarquée pour la première fois par M. Korteweg, *Arch. Néerl.*, t. XXIV, p. 295.

sement de la région hétérogène. Mais si $V_{12} < 0$, V_{21} restant > 0, il n'y a qu'un déplacement de cette région. Si au contraire $V_{21} < 0$ et en même temps $V_{12} < 0$ la région hétérogène s'élargit. Les deux cas peuvent se présenter du moins pour une partie de la région.

Dans le voisinage du point du plissement V_{12} et V_{21} ont toujours le même signe. Au point de plissement même ces expressions s'annulent; il y n'y a pas toutefois passage du positif au négatif. Si $x_2 - x_1$ et $y_2 - y_1$ sont très petits, V_{21} peut s'écrire:

$$\frac{1}{2}\left\{(x_2 - x_1)^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1{}^2} + 2(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_1} + (y_2 - y_1)^2 \frac{\partial^2 V}{\partial y_1{}^1}\right\}.$$

Si maintenant les points P_1 et P_2 sont situés de part et d'autre du point de plissement, et si près l'un de l'autre que l'on peut remplacer $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ etc. par sa valeur au point de plissement même, on voit que V_{12}, déduit de V_{21} par permutation des indices, devient égal à V_{21}. Près du point de plissement ne se présente donc pas ce que nous avons appelé un *déplacement* de la région hétérogène. Si ce déplacement se présente à une certaine distance du point de plissement, il faut que les lignes connodales, qui correspondent à des pressions différentes, s'entrecroisent, et possèdent une enveloppe. Cela n'est possible qu'en des points où l'expression V_{21} (ou V_{12}) s'annule et change de signe. [1])

Si l'on fait varier τ en maintenant p constant, on peut faire des raisonnements analogues relativement au déplacement et à la déformation de la ligne connodale, avec cette différence que l'influence d'une augmentation de pression est le contraire de celle produite par une élévation de température, dans le cas où V_{21} et W_{21} ont le même signe. Si donc W_{21} et W_{12} sont tous deux positifs la région hétérogène s'élargit lorsque la température s'élève.

On voit facilement que tout ce qui vient d'être dit, aussi bien de l'influence de la pression que de celle de la température, est en parfait accord avec les règles générales déjà données par Gibbs pour déterminer le sens dans lequel un état d'équilibre se déplace par suite d'une variation de pression ou de température. Ainsi, supposons que l'on ait une

[1]) Si à une pression et une température données on porte V en ordonnées pour toutes les valeurs de x et y, V_{21} est la quantité dont V_2 l'emporte sur l'ordonnée du point 2 du plan tangent mené au point 1.

phase homogène et, coexistante avec celle-ci, une autre en quantité très petite. Par augmentation de pression l'équilibre se déplace dans le sens compatible avec une diminution de volume. Si donc le mélange est accompagné d'une diminution de volume, l'augmentation de pression favorisera le mélange et l'équilibre se déplacera vers la seconde phase. L'élévation de température entraîne une variation qui absorbe de la chaleur. Si donc le mélange absorbe de la chaleur, en d'autres termes si W_{21} est négatif, l'élévation de température aussi déplace l'équilibre dans le sens de la 2me phase.

UNE RÈGLE APPROCHÉE RELATIVE À LA FORME DE LA COURBE DE PLISSEMENT D'UN MÉLANGE

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

La forme de la courbe de plissement n'a été étudiée expérimentalement que dans fort peu de cas. M. Kuenen l'a déterminée pour des mélanges de CO_2 et CH_3Cl, [1]) et pour des mélanges de N_2O et C_2H_6 [2]). L'allure de ces courbes est fort différente; la première présente un point où la pression atteint un maximum, la seconde un point où la température est minima. Il est donc probable que beaucoup d'autres formes encore sont possibles, et l'on peut se demander quelles formes le sont en effet. Comme des déterminations expérimentales dignes de confiance sont très difficiles et demandent beaucoup de temps, et que le nombre de mélanges imaginables est excessivement grand, il s'écoulerait un temps bien long avant que l'on arriverait, par voie expérimentale, à la connaissance de toutes les formes que peut présenter la courbe de plissement. Pour cette raison déjà il est à désirer que l'on cherche à en déterminer théoriquement l'allure, d'autant plus que bien souvent la théorie seule est capable de nous instruire à propos de certaines particularités que cette courbe peut présenter. Dans des communications antérieures, j'ai développé l'équation différentielle de cette courbe, [3]) en ne faisant usage que de principes de thermodynamique. Les résultats auxquels je suis arrivé se rapportaient surtout à la continuité de la courbe, qui était restée douteuse dans l'étude expérimentale. Je n'ai fait alors qu'effleurer la ques-

---

[1]) *Arch. Néerl.*, T. XXVI, pp. 354—422, 1893.

[2]) *Arch. Néerl.*, (2), 1, pp. 22—43; 1897.

[3]) *Arch. Néerl.*, T. XXX, pp. 266, 267 et 278—290; 1896.

tion de savoir jusqu'à quel point l'allure de la courbe de plissement s'accorde avec des hypothèses particulières que j'ai faites dans ma théorie des mélanges [1]; dans ce qui va suivre je vais essayer de donner ce que l'on peut déduire de ces hypothèses particulières.

Dans cette théorie je suppose en premier lieu que dans un mélange existe, tout comme dans une substance simple, une pression moléculaire qui, pour une composition invariable, est proportionnelle au carré de la densité, et peut donc être représentée par $\frac{a_x}{V^2}$. En ce qui concerne la relation entre a_x et x j'admets que par la présence des molécules de la deuxième espèce l'attraction mutuelle des molécules de première n'est pas modifiée, et inversement; en même temps j'admets une attraction entre molécules hétérogènes, qui doit être proportionnelle au produit des masses. J'arrive ainsi à la formule

$$a_x = a_1 (1 - x)^2 + 2 a_{12} x (1 - x) + a_2 x^2.$$

En second lieu je suppose que le volume occupé par les molécules du mélange influence la pression de la même manière que cela a lieu pour une substance simple. Il est à prévoir que le covolume b_x est lié à la composition par une expression du second degré tout comme a_x:

$$b_x = b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{12} x (1 - x) + b_2 x^2$$

ou bien

$$b_x = b_1 + 2 (b_{12} - b_1) x + (b_1 + b_2 - 2 b_{12}) x^2.$$

Si $b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2}$ on obtient

$$b_x = b_1 (1 - x) + b_2 x$$

et ceci est une forme tellement avantageuse que dans ce qui va suivre je l'emploierai toujours, bien qu'elle ne soit qu'approchée.

Presque toutes les conclusions auxquelles je suis arrivé dans ma théorie des mélanges, particulièrement en ce qui concerne l'explication des phénomènes critiques, la distinction à faire entre les deux températures critiques, les propriétés des plis sur la surface ψ, etc. . . ., ont été obtenues sans faire usage de ces deux hypothèses, et ne se basent que sur l'hypothèse beaucoup plus générale qu'un mélange, s'il remplissait d'une

---

[1]) *Arch. Néerl.*, T. XXIV, p. 56; 1891.

façon homogène un espace donné, donnerait des isothermes présentant au-dessous d'une certaine température une partie instable, se rétrécissant à mesure que la température s'élève, pour se réduire à un point à une certaine température et ne plus exister au-delà. Cette température spéciale où la partie instable disparaît peut donc jusqu'à un certain point être appelée critique; de même le volume et la pression en ce point peuvent être appelés volume et pression critiques. Ceci suppose toutefois que l'on accorde au mélange les propriétés d'une substance simple; en réalité ce point ne peut pas être atteint.

C'est ce que j'ai déjà fait remarquer dans mon premier travail sur les mélanges [1]). Pour un tel point $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$ est nul, de sorte que l'expression $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2$ est négative, et ce point représente un état labile. Ce n'est que dans deux cas particuliers, savoir $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$ et $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$ que l'expression n'est pas négative, et que le point est réalisable, mais maintenant comme point de plissement [2]). La relation $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$ existe pour $x = 0$ et $x = 1$, c'est-à-dire pour les deux substances simples.

Le cas $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$ ne se rencontre que chez les mélanges qui, à une certaine température et pour une certaine composition, présentent une pression maxima ou minima, si toutefois cette propriété subsiste encore jusqu'à la température dont il est question. Comme il y a donc des cas d'exception imaginables je me suis exprimé en ces termes [3]): Le point P *pourrait* même tomber dans la région des états labiles. J'aurais exprimé plus clairement ma pensée si j'avais dit: Le point P tombe dans la région des états labiles, sauf dans quelques cas très particuliers.

Ce n'est que dans ces cas d'exception que le point de plissement du pli transversal de la surface ψ peut être placé de telle manière que la tangente au pli soit parallèle à l'axe des volumes, et que le point de plissement coïncide avec le point de contact critique. Si nous posons

---

[1]) *Arch. Néerl*, T. XXIV, p. 56.
[2]) *Arch. Néerl.*, T. XXX, p. 278.
[3]) *Arch. Néerl.*. T. XXIV, p. 56.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2 = f,$$

il faut qu'au point de coïncidence f et $\frac{\partial f}{\partial V}$ soient nuls. [1]) On doit donc avoir en même temps

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2 = 0$$

et

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^3 \psi}{\partial V^3} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}\frac{\partial^3 \psi}{\partial V \partial x^2} - 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial V^2} = 0.$$

Les cas où les deux équations sont satisfaites sont: 1°. $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} = 0$, $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$ et $\frac{\partial^3 \psi}{\partial V^3} = 0$; 2°. $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} = 0$, $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$ et $\frac{\partial^3 \psi}{\partial V^3} = 0$.

En général il y a donc une différence entre le point de contact et le point de plissement. Dans les cas où ils coïncident, ils coïncident aussi avec le point d'une isotherme, où $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$ et $\frac{\partial^3 \psi}{\partial V^3}$ ou $\frac{\partial p}{\partial V}$ et $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$, et qui se déduit donc de l'équation de l'isotherme de la même façon que le point critique d'une substance simple.

Pour ce dernier point il est possible de déterminer la relation entre p et τ, telle qu'elle résulte des hypothèses particulières faites à propos de l'équation d'état d'une substance composée, remplissant l'espace d'une façon homogène. Et dans tous les cas où les trois points en question ne sont pas fort éloignés l'un de l'autre on serait en état de construire approximativement la ligne de plissement. Par comparaison de ces déductions théoriques avec l'expérience on pourra donc juger du degré d'exactitude de ces hypothèses.

Il y a maintenant des cas où ces trois points sont très rapprochés, c'est à dire qu'il y a des mélanges pour lesquels le point de tangence critique et

---

[1]) La direction de la tangente à la ligne spinodale est donnée par $\frac{\partial f}{\partial v}\,dv + \frac{\partial f}{\partial x}\,dx = 0$. Pour qu'une ligne parallèle à l'axe des volumes soit tangente, il faut donc qu'au point de contact $\frac{dv}{dx} = \infty$ ou $\frac{dx}{dv} = 0$. Il en est ainsi quand $\frac{df}{dv} = 0$.

le point de plissement, donc aussi le troisième point, ne se distinguent que difficilement pour n'importe quelle proportion. C'est ainsi que pour les mélanges de N_2O et C_2H_6 l'existence de la condensation rétrograde est restée douteuse, jusqu'à ce que de nouvelles expériences faites avec de grandes précautions eussent permis à M. KUENEN de constater son existence pour les mélanges en question et d'autres analogues. Les deux points critiques sont donc tellement rapprochés que ce n'est qu'en conservant la température rigoureusement constante qu'il est possible de les distinguer. La théorie nous apprend qu'il en est ainsi chaque fois qu'il existe une pression maxima ou minima [1]). Représentons par P (fig. 1 Pl. I) [2]) le point de plissement, par R le point de contact, et par K le troisième point où $\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}$ et $\frac{\partial^3\psi}{\partial V^3} = 0$. Lorsque ces trois points coïncident, ils ont à la température de coïncidence même pression, et les courbes $(p, \tau)_P$, $(p, \tau)_R$ et $(p, \tau)_K$ qui avaient déjà les mêmes extrémités ont encore un troisième point commun. De plus, en ce point commun ils ont même tangente; car pour chacun de ces points

$$\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{v.x} + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{v\tau} \frac{dx}{d\tau} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\tau.x} \frac{dV}{d\tau}$$

ou

$$\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{v.x} - \frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial V}\frac{dx}{d\tau} - \frac{d^2\psi}{\partial V^2}\frac{dV}{d\tau}.$$

Au point K $\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}$ est toujours nul, tandis que $\frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial V}$ ne s'annule que par exception dans le cas que nous considérons. Mais il en est alors de même pour les points P et R, de sorte que

$$\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_P = \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_R = \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_K = \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_V.$$

Si donc en d'autres cas il peut exister de grandes différences entre les

---

[1]) Les pressions maxima ou minima dont il est question ici ne doivent pas être confondues avec la pression au point le plus élevé ou le plus bas de la ligne de plissement.

[2]) Dans cette figure la ligne pleine est la courbe connodale, la ligne pointillée la spinodale. La troisième ligne est le lieu géométrique des points où $\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2} = 0$.

courbes (p, τ) pour les trois points, chaque fois qu'il existe une pression maxima ou minima jusqu'à la température critique, la courbe relative au point K pourra à peine être distinguée pratiquement, soit de la ligne de plissement, soit de la courbe (p, τ) relative au point de contact critique, et nous pourrons donc chercher si dans ces cas du moins la forme expérimentale de la courbe de plissement est d'accord avec les hypothèses particulières de notre théorie.

La relation (p, τ) pour le point K peut être trouvée de la manière suivante. Tout comme s'il s'agissait d'une substance simple, nous trouvons $V = 3b_x$

$$\frac{\tau}{273} = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x} = \frac{8}{27}\,\frac{a_1 + 2\,(a_{12} - a_1)\,x + (a_1 + a_2 - 2\,a_{12})\,x^2}{b_1 + (b_2 - b_1)\,x}$$

$$p = \frac{1}{27}\frac{a_x}{b_x{}^2} = \frac{1}{27}\,\frac{a_1 + 2\,(a_{12} - a_1)\,x + (a_1 + a_2 - 2\,a_{12})\,x^2}{[b_1 + (b_2 - b_1)\,x]^2}.$$

Si l'on élimine x entre les deux dernières équations on trouve la relation cherchée. Cette élimination s'effectue le plus facilement si l'on tire x de

$$b_x = b_1 + (b_2 - b_1)\,x = \frac{\tau}{8\,p \times 273}$$

et que l'on substitue dans l'expression de τ.

On trouve ainsi

$$(b_2 - b_1)^2\,\frac{27}{(8.273)^2}\,\frac{\tau^2}{p} = (a_1\,b_2{}^2 + a_2\,b_1{}^2 - 2\,a_{12}\,b_1\,b_2) -$$

$$- 2\,\frac{1}{(8.273)}\,\frac{\tau}{p}\,(a_1\,b_2 + a_2\,b_1 - a_{12}\,b_1 - a_{12}\,b_2) +$$

$$+ \frac{1}{(8.273)^2}\,\frac{\tau^2}{p^2}\,(a_1 + a_2 - 2\,a_{12}).$$

Mettons cette équation sous la forme

$$D\,\frac{\tau^2}{p} = A - 2\,B\,\frac{\tau}{p} + C\,\frac{\tau^2}{p^2}$$

ou

$$D\,\tau = A\,\frac{p}{\tau} - 2\,B + \frac{C}{\frac{p}{\tau}}.$$

Plaçons l'origine des coordonnées au zéro absolu, alors $\frac{p}{\tau} = tg\,\psi$, lorsque ψ est l'angle que le rayon vecteur forme avec l'axe des τ. La dernière équation peut donc encore s'écrire:

$$D\tau = A\,tg\,\psi - 2\,B + \frac{C}{tg\,\psi}.$$

Par différentiation on trouve:

$$D\,d\tau = \left(A - \frac{C}{tg^2\,\psi}\right) d\,tg\,\psi.$$

Pour $tg^2\,\psi_m = \frac{C}{A}$, τ a une valeur maxima ou minima. Cette valeur est réelle lorsque C et A ont même signe; τ est minimum quand C et A sont positifs et inversément.

J'ai donné antérieurement les conditions d'existence d'une température maxima ou minima [1]), et l'on pourrait croire que les conditions trouvées alors diffèrent de celles auxquelles nous sommes arrivés maintenant. Toutefois les conditions antérieurement trouvées se rapportaient à une valeur de x comprise entre 0 et 1; en d'autres termes elles exprimaient qu'une semblable température pouvait exister dans la portion de la courbe (p, τ) comprise entre les points relatifs aux deux composantes. La courbe que nous étudions maintenant se rapporte à toutes les valeurs de x, depuis l'infini positif jusqu'à l'infini négatif; mais elle n'a d'utilité pratique que dans une très faible étendue, et la plus grande partie doit être considérée comme branche parasite. Nous voyons donc que les relations actuelles pourront être déduites des anciennes sans que l'inverse soit nécessairement le cas.

Nous avons trouvé antérieurement pour une température minima

$$\frac{2\,a_{12}}{b_1 + b_2} < \frac{a_1}{b_1} \text{ et } \frac{2\,a_{12}}{a_1 + b_2} < \frac{a_2}{b_2}.$$

Si l'on multiplie la première inégalité par b_1 et la seconde par b_2 et qu'on les additionne, on trouve

$$2\,a_{12} - a_1 - a_2 < 0.$$

Si on les additionne après les avoir divisées, la première par b_1, la seconde par b_2, on obtient

---

[1]) *Arch. Néerl.*, T. XXIV, p. 23.

$$\frac{2\,a_{12}}{b_1\,b_2} - \frac{b_1}{a_1{}^2} - \frac{a_2}{b_2{}^2} < 0.$$

Et ce sont là précisément les relations trouvées.

Si dans $D\tau = A\,tg\,\psi - 2\,B + \frac{C}{tg\,\psi}$ on substitue $tg\,\psi_m = \sqrt{\frac{C}{A}}$, on arrive à $D\tau_m = 2\,(\sqrt{AC} - B)$.

L'équation

$$D\tau = A\,tg\,\psi - 2\,B + \frac{C}{tg\,\psi}$$

est équivalente à

$$Dp = A\,tg^2\,\psi - 2\,B\,tg\,\psi + C,$$

ou bien

$$Dp = A\left\{tg\,\psi - \frac{A}{B}\right\}^2 + \frac{AC - B^2}{A}.$$

Comme A est supposé positif (D est nécessairement négatif) nous déduisons de la dernière forme que, pour $tg\,\psi_p = \frac{B}{A}$, p est minimum et que

$$Dp_m = \frac{AC - B^2}{A}.$$

Si nous posons la condition que p_m soit positif, on voit que, outre A et C, il faut aussi que $AC - B^2$ soit positif; en d'autres termes nous allons étudier la forme de la courbe $p\tau$ dans le cas où A, B et C sont positifs et $B^2 < AC$.

Dans ces cas il est satisfait à la condition $\tau_m > 0$.

La valeur de $AC - B^2$ est

$$\frac{1}{(8.273)^2}\,(a_1\,a_2 - a_{12}{}^2)\,(b_2 - b_1)^2.$$

Les quatre conditions se ramènent à trois si l'on remarque que, quand $a^2_{12} < a_1\,a_2$ il est satisfait d'emblée à la condition $2\,a_{12} < a_1 + a_2$; (il n'en reste même que deux).

Pour déterminer davantage l'allure de la courbe nous remarquerons: 1° qu'à chaque valeur de ψ ne répond qu'une valeur de p et une valeur de τ. En d'autres mots, un rayon tracé à partir de l'origine (zéro absolu) ne coupe la courbe $(p\,\tau)$ qu'en un seul point; il suit de là que par

l'origine on ne peut pas mener une tangente à la courbe; 2° pour de grandes valeurs de ψ, voisines de 90°, la valeur de $D\tau$ est voisine de $A\,tg\,\psi$ ou bien $D\tau^2 = Ap$, ce qui représente une parabole ayant pour axe l'axe des p, et dont le sommet est à l'origine. Ce fait, mis en rapport avec l'existence d'un τ_m et d'un p_m, nous apprend qu'un œil placé à l'origine voit la courbe convexe pour des valeurs de ψ voisines de 90°. Entre ces deux régions existe donc un point d'inflexion; 3°. pour de très petites valeurs de ψ la valeur de p s'approche de $\frac{C}{D}$ et τ tend vers l'infini. La courbe (p, τ) se rapproche donc asymptotiquement d'une droite parallèle à l'axe des τ, placée au-dessus de la pression minima parce que $\frac{C}{D} > p_m$. Il y a donc un second point d'inflexion.

La fig. 2 représente une telle courbe.

Au point M la tangente est verticale (τ_m), au point P elle est horizontale (p_m). B_1 et B_2 sont les points d'inflexion. La tangente en B_1 coupe l'axe des τ à la droite, la tangente en B_2 à la gauche de l'origine.

Pour voir si pour une telle courbe (p, τ) les points P, R et K de la fig. 1 peuvent coïncider, nous allons étudier l'expression $\frac{\tau}{p}\frac{dp}{d\tau}$. Pour des gaz parfaits cette expression est égale à l'unité. Au point critique d'une substance simple elle est égale à 7, et elle doit présenter la même valeur au point de contact de la ligne de plissement avec la courbe de tension de vapeur d'un mélange à tension maxima ou minima [1]). Partons du point M de la fig. 2 et allons vers des points correspondant à des valeurs ψ de plus en plus grandes; l'expression $\frac{\tau}{p}\frac{dp}{d\tau}$ part de l'infini, et diminue pour augmenter ensuite et atteindre la valeur 2 pour $\psi = 90°$. Au-dessus de M il y donc un point où elle est minimum; ce n'est pas le point d'inflexion où $\frac{dp}{d\tau}$ est minimum, mais un point placé au-dessus de B_1. La question à résoudre est maintenant celle-ci: jusqu'où la valeur de $\frac{\tau}{p}\frac{dp}{d\tau}$ peut-elle s'abaisser? La réponse s'obtient comme suit.

$$D\,dp = 2\,(A\,tg\,\psi - B)\,d\,tg\,\psi$$

---

[1]) *Arch. Néerl.*, T. XXX, pp. 266—277.

$$D\,d\tau = \left(A - \frac{C}{tg^2\,\psi}\right) d\,tg\,\psi$$

$$\frac{dp}{d\tau} = 2\,\frac{A\,tg\,\psi - B}{A - \dfrac{C}{tg^2\,\psi}}$$

$$\frac{\tau\,dp}{p\,d\tau} = 2\,\frac{A\,tg\,\psi - B}{A\,tg\,\psi - \dfrac{C}{tg\,\psi}}.$$

Les valeurs de ψ, pour lesquelles $\frac{\tau\,dp}{p\,d\tau}$ est un minimum ou un maximum, s'obtiennent au moyen de l'équation

$$\frac{A}{A\,tg\,\psi - B} = \frac{A + \dfrac{C}{tg^2\,\psi}}{A\,tg\,\psi - \dfrac{C}{tg\,\psi}},$$

ou

$$tg^2\,\psi - 2\,\frac{C}{B}\,tg\,\psi + \frac{C}{A} = 0.$$

Ces équations ont deux racines ψ, réelles et positives lorsque A, B C et $AC - B^2$ sont positifs, donc dans l'hypothèse où nous avons construit la courbe. L'une des deux répond au point placé au-dessus de B_1, l'autre à un point situé à la gauche de B_2. Pour ces points on trouve

$$\frac{\tau\,dp}{p\,d\tau} = 1 \pm \sqrt{\frac{AC - B^2}{AC}}.$$

valeurs plus grande que 1, mais inférieure à 2. On voit par là que, entre M et un point situé dans le voisinage de B_1, il existe un point S où l'expression $\frac{\tau\,dp}{p\,d\tau}$ prend la valeur 7, nécessaire pour que cette courbe s'accorde avec la vraie ligne de plissement.

On peut maintenant se servir de n'importe quelle portion de cette courbe pour lui faire jouer le rôle de ligne de plissement d'un mélange de deux substances dont les grandeurs critiques, pression et température seraient déterminées par le choix des extrémités. Si l'on prend la partie de la courbe comprise entre un point dans le voisinage de B_1 et un point entre M et P, en faisant en sorte que la projection du dernier

point sur l'axe des τ soit plus rapprochée de l'origine que la projection du premier, nous avons une ligne qui ressemble parfaitement à la ligne de plissement des mélanges de N_2O et C_2H_6. Il n'est peut être pas possible de décider si la courbe trouvée par M. KUENEN, tracée au moyen des résultats obtenus en opérant sur des mélanges:

$$x = 1,\ x = 0{,}76,\ x = 0{,}5,\ x = 0{,}25,\ x = 0{,}18 \text{ et } x = 0,$$

où les compositions sont comme on voit fort distantes, devait déjà présenter le point d'inflexion. Tout semble néanmoins prouver que dans le voisinage du point terminal supérieur la courbe n'a qu'une faible courbure. Dans la fig. II* les extrémités de la courbe de M. KUENEN ont été représentées par les points F et G; le point G aurait dû toutefois être placé un peu plus vers la gauche.

Que l'analogie n'est pas seulement superficielle, c'est ce qui pourrait encore être prouvé de la façon suivante. En nous servant des données pour les points terminaux p_1 et τ_1, p_2 et τ_2 et de la température minima τ_m nous allons calculer la valeur de la pression au point M, pour la comparer avec le résultat expérimental. Ces données déterminent a_1, b_1, a_2 et b_2. Comme il n'y a plus qu'un second paramètre dans notre équation, savoir a_{12}, il nous faut encore une donnée expérimentale, et alors toute la courbe doit être déterminée. Si nous choisissons pour cette détermination la grandeur τ_m, il faut donc qu'on puisse calculer p_m ou, ce qui revient au même, ψ_m. Il est toutefois plus simple de ne pas passer par la détermination de a et b et de chercher d'une autre façon l'équation nécessaire.

L'équation

$$D\tau = A\,tg\,\psi - 2\,B + \frac{C}{tg\,\psi}$$

donne, si nous représentons par τ_1 et τ_2 les températures des extrémités et par $tg\,\psi_1$ et $tg\,\psi_2$ les rapports $\frac{p_1}{\tau_1}$ et $\frac{p_2}{\tau_2}$,

$$D(\tau - \tau_1) = A(tg\,\psi - tg\,\psi_1) + C\left(\frac{1}{tg\,\psi} - \frac{1}{tg\,\psi_1}\right)$$

ou bien, comme $tg^2\,\psi_m = \frac{C}{A}$,

$$D(\tau - \tau_1) = A\left\{(tg\,\psi - tg\,\psi_1) + tg^2\,\psi_m\left(\frac{1}{tg\,\psi} - \frac{1}{tg\,\psi_1}\right)\right\},$$

de sorte que

$$\frac{\tau - \tau_1}{\tau - \tau_2} = \frac{(tg\,\psi - tg\,\psi_1) + tg^2\,\psi_m \left(\frac{1}{tg\,\psi} - \frac{1}{tg\,\psi_1}\right)}{(tg\,\psi - tg\,\psi_2) + tg^2\,\psi_m \left(\frac{1}{tg\,\psi} - \frac{1}{tg\,\psi_2}\right)}$$

ou bien

$$\frac{\tau_m - \tau_1}{\tau_m - \tau_2} = \frac{2\,tg\,\psi_m - tg\,\psi_1 - \frac{tg^2\,\psi_m}{tg\,\psi_1}}{2\,tg\,\psi_m - tg\,\psi_2 - \frac{tg^2\,\psi_m}{tg\,\psi_2}}$$

ou encore

$$\frac{\tau_1 - \tau_m}{\tau_2 - \tau_m} = \frac{tg\,\psi_2}{tg\,\psi_1} \frac{(tg\,\psi_1 - tg\,\psi_m)^2}{(tg\,\psi_m - tg\,\psi_2)^2}.$$

Pour $N_2 O \tau_1 = 273 + 36$, $p_1 = 72$; pour $C_2 H_6\, \tau_2 = 273 + 32$ et $p_2 = 48{,}5$; enfin $\tau_m = 273 + 25{,}8$. $tg\,\psi_1 = 0{,}233$ et $tg\,\psi_2 = 0{,}159$.

Il faudrait donc que

$$\frac{0{,}233 - tg\,\psi_m}{tg\,\psi_m - 0{,}159} = \sqrt{\frac{10{,}2}{6{,}2} \cdot \frac{0{,}233}{0{,}159}} = 1{,}5528$$

$$\text{ou } tg\,\psi_m = 0{,}188$$

$$\text{et } p_m = 56{,}1 \text{ atmosphères.}$$

Au moyen d'une représentation graphique, M. Kuenen conclut à 57,1 atm.; or précisément à l'endroit où la tangente est verticale une faible erreur sur la composition a une influence considérable sur la pression sans que la température soit sensiblement modifiée.

Comme M. Kuenen a donné pour chacun des mélanges, non seulement les valeurs de p et τ, mais encore la valeur de x, nous sommes en état de vérifier d'une autre façon encore jusqu'à quel point les hypothèses particulières de notre théorie sont d'accord avec l'expérience. Pour la grandeur b_x nous avons posé approximativement $b_1\,(1-x) + b_2\,x$. De l'hypothèse que la ligne de plissement se confond presque avec notre courbe, du moins dans le cas considéré, il suit que

$$b_x = \frac{\tau}{273}\,\frac{1}{8\,p}.$$

En représentant par τ_1, p_1, τ_2, p_2 les grandeurs critiques aux extrémités, nous arrivons à l'équation

$$\frac{\tau}{p} = \frac{\tau_1}{p_1}(1 - x) + \frac{\tau_2}{p_2} x.$$

Pour $\tau_1 = 309$, $p_1 = 72$, $\tau_2 = 305$, $p_2 = 48{,}5$ cette équation devient

$$\frac{\tau}{p} = 4{,}29\,(1 - x) + 6{,}29\,x.$$

Pour $x = 0{,}76$ nous calculons $\frac{\tau}{p} = 5{,}81$; et l'expérience a donné 5,72 pour ce rapport.

Pour $x = 0{,}55$ la valeur calculée est 5,39, observée 5,34.

Pour $x = 0{,}43$, calculée 5,15, observée 5,12.

Pour $x = 0{,}18$, calculée 4,75, observée 4,91.

Pour le point où la ligne de tension des mélanges à tension maxima touche la ligne de plissement, M. Kuenen donne $p = 64{,}4$ et $\tau = 273 + 29$, avec une composition de $\pm 0{,}22$ [1]). Le calcul donne pour composition correspondant à ces p et τ 0,2 environ.

Bref, l'hypothèse simple, comprise dans la formule $b_x = b_1 + (b_2 - b_1)x$, que la quantité $\frac{\tau}{p}$ dépendrait d'une façon linéaire de x, est confirmée, du moins approximativement.

Comme deuxième vérification nous allons calculer le point où $\frac{\tau\, dp}{p\, d\tau} = 7$; ce point est déterminé par l'équation:

$$2\,\frac{A\,tg\,\psi - B}{A\,tg\,\psi - \frac{C}{tg\,\psi}} = 7$$

ou bien

$$tg^2\,\psi + \frac{2\,B}{5\,A}\,tg\,\psi - \frac{7\,C}{5\,A} = 0$$

ou encore

$$tg^2\,\psi + \frac{2}{5}\,tg\,\psi_p\,tg\,\psi - \frac{7}{5}\,tg^2\,\psi_m = 0$$

---

[1]) Du moins d'après la figure que M. Kuenen a eu l'obligeance de me communiquer peu de temps après ses expériences.

ψ_p se rapportant au point où la pression est minima et ψ_m au point où la température est un minimum. Le point où la courbe des tensions maxima touche la ligne de plissement est donc donné par

$$tg\,\psi = -\frac{1}{5}\,tg\,\psi_p \pm \sqrt{\left\{\frac{1}{25}\,tg^2\,\psi_p + \frac{7}{5}\,tg^2\,\psi_m\right\}}.$$

M. Kuenen donne $p = 64{,}4$ atm., et $\tau = 273 + 29$, d'où $tg\,\psi = 0{,}213$. La valeur de $tg\,\psi_p$ n'est pas connue parce que la pression minimum n'appartient pas à la partie réalisable de la courbe de plissement. Mais dans tous les cas nous pouvons dire que $tg\,\psi_p$ est beaucoup plus petit que $tg\,\psi$ à l'extrémité inférieure de la courbe. Nous poserons $tg\,\psi_p = 0{,}1$. D'ailleurs une erreur sur $tg\,\psi_p$ est de peu d'importance puisque l'équation ne contient que $\frac{1}{5}\,tg\,\psi_p$.

On a donc à peu près

$$tg\,\psi = -\,0{,}02 + tg\,\psi_m \sqrt{\frac{7}{5}}\,.$$

Or $tg\,\psi_m = 0{,}191$, d'où $tg\,\psi = 0{,}206$. Bien que l'accord ne soit pas parfait, comme approximation il est très satisfaisant.

De la valeur terminale de

$$\frac{dp}{d\tau} = 2\,\frac{A\,tg\,\psi - B}{A - \dfrac{C}{tg^2\,\psi}} = 2\,\frac{tg\,\psi - tg\,\psi_p}{1 - \dfrac{tg^2\,\psi_m}{tg^2\,\psi}}$$

qui est $= -\frac{4{,}4}{7{,}2}$ d'après le dessin, et de la valeur terminale 0,159 de $tg\,\psi$ on pourrait calculer une limite supérieure pour $tg\,\psi_p$. On trouve ainsi $tg\psi_p = 0{,}025$. Cette valeur substituée plus haut donne $tg\psi_m = 0{,}221$.

Les températures observées pour des mélanges de composition connue peuvent également servir à soumettre nos hypothèses à l'épreuve. Pour le point K il faut que

$$R\tau = \frac{8}{27}\;\frac{a}{b}(1 + a)(1 - b),$$

d'où, en négligeant les faibles variations que subit l'expression $(1 + a)$ $(1 - b)$ quand on passe d'un mélange à un autre,

$$\frac{27}{8}\,\frac{\tau}{273} = \frac{a_x}{b_x} = \frac{a_1\,(1 - x)^2 + 2\,a_{12}\,x\,(1 - x) + a_2\,x^2}{b_1\,(1 - x) + b_2\,x}.$$

Nous déduisons de là [1]):

$$\frac{27}{8}\frac{\tau}{273}=(1-x)\frac{a_1}{b_1}+x\frac{a_2}{b_2}-\frac{x(1-x)}{1-x+\frac{b_2}{b_1}x}\,b_2\left(\frac{a_1}{b_1{}^2}+\frac{a_2}{b_2{}^2}-\frac{2\,a_{12}}{b_1\,b_2}\right)$$

ou bien

$$\tau=(1-x)\,\tau_1+x\,\tau_2-A\frac{x(1-x)}{1-x+m\,x}$$

τ_1 est ici la température critique de N_2O, soit 309°, τ_2 la température critique de C_2H_6, soit 305°, et m le rapport des volumes moléculaires de C_2H_6 et N_2O. Ce dernier rapport peut se déduire comme on sait des grandeurs critiques; on trouve ainsi 1,46. La quantité A dépend non seulement des constantes critiques des corps composants, mais aussi du seul paramètre inconnu dans notre théorie, et que l'on pourrait calculer a priori si a_{12} était connu. Inversément la valeur de A déduite des expériences peut servir à calculer a_{12}.

Entre les valeurs de τ et x observées par M. Kuenen doit donc exister la relation

$$\tau=309\,(1-x)+305\,x-A\frac{x\,(1-x)}{1-x+1{,}46\,x}.$$

D'une des observations je déduis environ $A=40$.

Le tableau suivant donne pour les différentes compositions les valeurs de τ observées et calculées

x	τ—273 calc.	τ—273 obs.
0,18	29,8	29,8
0,25	28,3	28,2
0,43	26,1	26,05
0,55	25,83	26
0,76	27,6	27,8

Calculons maintenant pour quelle valeur de x la température est un minimum. Nous avons l'équation

$$0=305-309-40\,\frac{(1-x)^2-1{,}46\,x^2}{(1-x+1{,}46\,x)^2},$$

[1]) *Arch. Néerl.* t. XXIV, p. 52.

à laquelle satisfait $x = 0{,}515$; M. Kuenen déduit d'une construction graphique $x = 0{,}5$ environ.

Par ce seul exemple, où d'ailleurs les températures critiques terminales sont si peu différentes, il n'est évidemment pas possible de juger jusqu'à quel point en général l'équation donnée s'accorde avec les résultats de l'expérience. L'accord est toutefois tel, que j'ai cru y trouver une vérification du moins approchée de l'exactitude des hypothèses particulières servant de base à l'équation d'état des mélanges.

Si l'on prend arbitrairement les points extrêmes, la portion interceptée sur notre courbe représente toujours une forme possible de la ligne de plissement. Possible est donc aussi une courbe présentant une température minima, une pression minima et deux points d'inflexion. Il faut toutefois s'attendre à ce que les portions fort écartées de celle que nous rencontrons chez le mélange $N_2\ O$ et $C_2\ H_6$, ne présenteront pas un accord aussi grand avec l'expérience.

La forme que nous avons ici étudiée en détail suppose que A, B, C et $A\ C - B^2$ soient positifs. D'autres hypothèses modifient entièrement la courbe; aussi la courbe donnée par M. Kuenen pour des mélanges $CO_2 - CH_3\ Cl$ présente une allure telle qu'on ne peut pas la considérer comme une portion de la courbe fig. 2.

Il n'est peut être pas sans intérêt de chercher quelles formes sont comprises dans l'équation générale

$$D\,p = A\ tg^2\,\psi - 2\ B\ tg\,\psi + C.$$

Nous distinguerons deux cas principaux:

I $A\ C - B^2$ positif
II $A\ C - B^2$ négatif.

Dans le premier cas principal la courbe n'a pas de branches passant par l'origine. Elle en a au contraire dans le second.

I. A et C doivent toujours avoir le même signe; les sous-cas sont donc:

	A	B	C
(1)	+	+	+
(2)	+	—	+
(3)	—	+	—
(4)	—	—	—

Il suffira de dessiner un de ces sous-cas si l'on construit la courbe entière

jusqu'aux valeurs négatives de τ et p. En effet, ayant construit (1) on obtiendrait (2) par une demi-révolution autour de l'axe des p; de sorte que ce qui pour (1) est contenu dans le deuxième quadrant, vient dans le second pour (2). De même ce qui pour (1) est contenu dans le troisième quadrant vient dans le quatrième pour (2). Le sous-cas (3) se déduit de (1) par une demi-révolution autour de l'axe τ; enfin (4) résulte par la combinaison des deux.

La fig. II considérée jusqu'ici, et répondant au sous-cas (1), peut donc rendre service pour tous les quatre; mais il faut auparavant compléter la figure en y ajoutant les branches que pourraient exister dans les autres quadrants. La fig. II donne la représentation schématique complète: on y voit 1°. que les sous-cas (3) et (4), donc A et C négatifs et $A\,C - B^2$ positif ne donnent rien pour la partie réelle de la courbe. D'ailleurs C négatif exige $a_1 + a_2 - 2\,a_{12} < 0$, tandis que $A\,B - C^2$ positif exige $a_1 a_2 - a^2_{12} > 0$, deux conditions contradictoires. 2°. que les sous-cas (1) et (2) ne diffèrent qu'en ce que pour (1) la partie utile de la courbe permet une pression minima, et qu'elle n'en permet pas pour (2). Il est possible qu'on pourrait emprunter la courbe tracée par M. Kuenen à l'un ou l'autre des deux cas, mais quelques particularités m'ont fait donner la préférence au premier.

II. Quant au deuxième cas principal, $A\,C - B^2$ négatif, nous le subdiviserons en deux: (a) A et C ont le même signe, (b) A et C sont de signe contraire.

Appartiennent à (a)

	A	B	C	$A\,C - B^2$
(1)	—	—	—	—
(2)	—	+	—	—
(3)	+	—	+	—
(4)	+	+	+	—

Tout comme dans le cas précédent une seule figure suffit. La fig. (3) représente le sous-cas (1).

De

$$D\,p = A\,tg^2\,\psi - 2\,B\,tg\,\psi + C$$

ou bien

$$Dp = A\left(tg\,\psi - \frac{B}{A}\right)^2 + C - \frac{B^2}{A}$$

il suit que les directions des deux branches passant par l'origine sont données par

$$tg\ \psi_a = \frac{B + \sqrt{(B^2 - AC)}}{A}$$

et

$$tg\ \psi_b = \frac{B - \sqrt{(B^2 - AC)}}{A}.$$

Les deux directions donnent des courbes dans le premier quadrant. Il existe une pression maxima, égale à $\frac{AC - B^2}{AD}$, positive et sur la droite dont la direction est donnée par $tg\,\psi = \frac{B}{A}$.

De

$$D\tau = A\,tg\,\psi - 2\,B + \frac{C}{tg\,\psi}$$

il résulte que

$$D\,d\tau = \left(A - \frac{C}{tg^2\,\psi}\right) d\,tg\,\psi$$

pour $tg^2\,\psi = \frac{C}{A}$ on a $d\tau = 0$; dans cette direction il faut donc qu'il y ait un point où la température est minima ou maxima, et que l'on reconnaît facilement pour un maximum. Dans le premier quadrant la courbe ne forme qu'une boucle comprise entre les directions ψ_a et ψ_b. Si sur cette boucle on prend la portion comprise entre F et G nous avons la forme approchée de la ligne de plissement déterminée par M. Kuenen pour CO_2—CH_3Cl. Cette portion est toutefois fort éloignée du point où $\frac{\tau}{p}\frac{dp}{d\tau} = 7$. En effet, ce point devrait être cherché sur la branche inférieure de la boucle, non loin du point où la température est un maximum. On ne devra donc pas s'attendre ici à un bon accord. La courbe ne passe pas par le deuxième quadrant. Le sous-cas (2) avec la suite de signes — + — offre une impossibilité, tout comme le (3) de I. La raison pour laquelle cette suite ne permet pas de solution se trouve lorsque de A, B et C on tire a_1, a_2 et a_{12}, et que l'on cherche les conditions dans lesquelles a_1, a_2 et a_{12} sont positifs.

A (b) appartiennent les cas où A et C ont des signes contraires. La fig. IV représente

A	B	C	$AC - B^2$
$-$	$-$	$+$	$-$

Les autres sous-cas sont contenus dans les autres quadrants du même dessin.

Pour se faire une idée de la position relative de la véritable ligne de plissement — ou ligne de contact critique — par rapport à la courbe représentée par notre équation, on peut se servir des considérations suivantes. Figurons-nous un certain mélange à certaine température, de telle façon que sur son isotherme théorique il y ait un point où $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$ et $\frac{\partial^3 \psi}{\partial V^3}$ ou $-\frac{\partial p}{\partial V}$ et $-\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}$ soient nuls; d'après ce qui a été dit plus haut, ce point est situé dans la partie instable, et l'état que ce point représente ne peut être réalisé. Ce n'est qu'à des températures plus élevées que ce point entre dans la région stable. Elevons maintenant la température jusqu'à la température de plissement du mélange en question, ou plus haut encore, jusqu'à la température de contact; si nous remarquons qu'aux points qui donnent l'état critique de plissement et de contact correspondent d'autres volumes que le point considéré, nous voyons aussi que la pression sera autre aux points de plissement et de contact. De

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V d\tau + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau dV$$

résulte, si nous tenons compte de ce que $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)$ et même $\left(\frac{\partial p^2}{\partial V^2}\right)$ sont nuls, qu'en première approximation le déplacement de volume n'entre pas en ligne de compte, et que par conséquent la variation de pression est égale à $7\,\frac{p}{\tau}\,\Delta\tau$ ou $7\ tg\,\psi\,\Delta\tau$. Si donc de notre courbe nous voulons déduire approximativement une ligne de plissement ou une ligne de contact, nous devons mener en chaque point une petite droite faisant avec l'axe des τ un angle dont la tangente est 7 fois aussi grande que celle de l'angle que le rayon vecteur fait avec cet axe. La longueur de cette droite, différente pour les deux courbes, dépend de $\Delta\tau$; elle diffère aussi d'un point à un autre. Pour trois points elle est nulle, savoir les deux extrémités et le point de contact avec la courbe de tension maxima ou minima. En général on peut donc s'attendre à ce qu'à peu près à

égale distance de ces points elle ait la plus grande valeur. J'ai admis antérieurement comme évident que la valeur de $\Delta\tau$ est toujours positive; il serait peut être désirable de le démontrer. Toutefois pour ne pas allonger inutilement ces considérations, je laisserai cette démonstration de côté [1]). Si l'on effectue ce déplacement pour tous les points de notre courbe, fig. II*, les points F et G restent à leur place; les points au-dessous de S viennent à droite, les points au-dessus de S à la gauche de notre courbe. D'où il résulte que la ligne de plissement présente avec notre courbe un contact du deuxième ordre.

Il suit de là une déformation de notre courbe, et cette déformation, si $\Delta\tau$ est considérable, peut faire disparaître quelques-unes des propriétés que nous avons données. Cette déformation est sensible dans la deuxième courbe de plissement (la première dans l'ordre chronologique), déterminée expérimentalement par M. Kuenen, celle de CO_2 et CH_3Cl. Cette ligne de plissement, qui pourrait être empruntée à la fig. III*, notamment entre les points F et G, portion éloignée du point où la ligne de tension minima, si elle existait, la pourrait toucher, rien ne garantit un bon accord entre notre courbe auxiliaire et la véritable ligne de plissement. Aussi l'expérience a-t-elle appris qu'il existe une différence notable entre les températures de plissement et de contact. $\Delta\tau$ devait donc être grand. Nous revenons à notre courbe auxiliaire en partant de la courbe expérimentale, si nous déplaçons tous ses points vers le bas dans la direction donnée antérieurement. En d'autres mots, on pouvait s'attendre à ce que, à une de ses extrémités, la ligne de plissement s'élèverait plus vite que ne le fait la courbe auxiliaire. Par là disparaît une des propriétés données, à savoir qu'un rayon partant de l'origine ne peut couper deux fois la courbe. Du côté de CO_2, si du moins la courbe de M. Kuenen est absolument exacte, cette double intersection est devenue possible. Afin de pouvoir déterminer la valeur $\Delta\tau$ qu'il faudrait adopter chez cette ligne de plissement pour rendre possible du côté de CO_2 une double intersection, nous suivrons la voie suivante. Nous continuerons à supposer que le volume ne se déplace pas, et n'influence donc pas la

---

[1]) La fig. V se rapporte à la température où le lieu géométrique des points K se segmente. Ce n'est qu'à une température un peu plus élevée que les lignes connodale et spinodale se scindent à leur tour. Mais déjà alors les points K sont placés dans le pli qui se subdivise, dans la même position qu'il a été dessiné fig. I pour un pli unique.

pression. La valeur que nous allons déduire sera donc supérieure à la valeur véritable. Nous pourrons représenter approximativement la quantité $\Delta\tau$ par

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \varepsilon\,(tg\,\psi_1 - tg\,\psi)\,(tg\,\psi - tg\,\psi_2).$$

La valeur maxima s'obtient pour

$$tg\,\psi = \frac{tg\,\psi_1 + tg\,\psi_2}{2}$$

et est donc égale à

$$\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right) = \varepsilon\,\frac{(tg\,\psi_1 - tg\,\psi_2)^2}{4}.$$

Par le déplacement la grandeur p augmente de $7\,\frac{p}{\tau}\,\Delta\tau$ et τ de $\Delta\tau$. Si nous représentons par $tg\,\psi'$ la nouvelle valeur de $tg\,\psi$, nous trouvons:

$$tg\,\psi' = \frac{p + 7\,\frac{p}{\tau}\,\Delta\tau}{\tau + \Delta\tau} = tg\,\psi\left(1 + 6\,\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)$$

ou bien

$$tg\,\psi' = tg\,\psi\,\{1 + 6\,\varepsilon\,(tg\,\psi_1 - tg\,\psi)\,(tg\,\psi - tg\,\psi_2)\}.$$

Si dans cette équation nous posons $tg\,\psi' = tg\,\psi_1$, elle nous fait connaître la valeur de ψ que le déplacement ramène à celle du premier rayon vecteur. Divisant alors par $tg\,\psi_1 - tg\,\psi$, nous obtenons

$$\frac{1}{6\,\varepsilon} = tg\,\psi\,(tg\,\psi - tg\,\psi_2).$$

Si maintenant dans cette dernière équation nous prenons $tg\,\psi$ un peu plus petit que $tg\,\psi_1$ il y a double intersection. Si nous posons $tg\,\psi = tg\,\psi_1$, le premier rayon n'est pas encore sécant mais tangent. La valeur de ε correspondante s'obtient par

$$\frac{1}{6\,\varepsilon} = tg\,\psi_1\,(tg\,\psi_1 - tg\,\psi_2).$$

Pour $\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)_m$ nous trouvons, après substitution de la valeur de ε:

$$\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right) = \frac{1}{24}\,\frac{tg\,\psi_1 - tg\,\psi_2}{tg\,\psi_1}.$$

Dans la ligne de plissement de CO_2 et CH_3Cl, $tg\,\psi_1 = 0{,}24$ environ et $tg\,\psi_2 = 0{,}16$; de sorte que

$$\left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)_m = \frac{1}{72}.$$

Si pour τ nous prenons une valeur moyenne entre $273 + 31$ et $273 + 143$ soit 360, $(\Delta\tau)_m = 5^\circ$ — une valeur qui certes n'est pas plus élevée qu'on ne pouvait prévoir à priori.

Mais si, par la déformation qui vient d'être indiquée, une double intersection est devenue possible à l'une des extrémités, il n'en est pas de même à l'autre. En remplaçant $tg\,\psi'$ par $tg\,\psi_2$ nous arrivons à l'équation

$$-\frac{1}{6\,\varepsilon} = tg\,\psi\,(tg\,\psi_1 - tg\,\psi).$$

En dehors de la solution $tg\,\psi = tg\,\psi_2$, qui a disparu par suite de la division par le facteur $(tg\,\psi - tg\,\psi_2)$, il n'y a pas moyen de satisfaire à l'équation vu que $\frac{1}{6\,\varepsilon}$ est affecté du signe moins. On voit ainsi que la double intersection, quand elle se présente, ne se présente qu'à cette extrémité où ψ est le plus grand. Qu'un changement du volume contribue aussi, et dans certains cas peut être même dans une large mesure, au changement de pression, cela est prouvé par le fait que la pression de contact est souvent plus petite que la pression de plissement, bien que la température de contact soit la plus élevée.

N'oublions pas toutefois que la déformation que nous venons d'exposer n'est applicable que dans les cas où la ligne de plissement ne s'écarte pas notablement du lieu géométrique des points K. Si nous avons pu donner la condition dans le cas où les courbes sont très rapprochées, il ne paraît pas aussi facile de traiter le cas où les courbes s'écartent considérablement l'une de l'autre. Une condensation rétrograde bien accusée ne doit pas être cherchée chez des mélanges où il y a presque coïncidence entre les deux lignes. Il n'est pas certain toutefois que cette proposition puisse être renversée.

Il est possible de déduire, par voie thermodynamique, une valeur rigoureusement exacte de la différence entre $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_P$ et $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_K$ au point initial d'une ligne de plissement. J'ai déjà donné antérieurement [1]) la

[1]) *Arch. Néerl.* T. XXX.

valeur suivante de $\tau\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_P$:

$$\tau\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_P = \tau\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx} - \frac{\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}\,\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x\,\partial V}}{\dfrac{\partial^3 \psi}{\partial x\,\partial V^2} - \dfrac{1}{MR\tau}\left(\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x\,\partial V}\right)^2}.$$

Et $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_K = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx} + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_V \frac{dx}{d\tau}$, une expression où $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{x\tau}$ manque, parce qu'au point K $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$. La valeur de $\frac{dx}{d\tau}$ s'obtient en faisant usage de la condition que x, τ et V doivent varier de telle façon, que $\frac{\partial p}{\partial V}$ ou $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$ reste constant et égal à 0. On a donc

$$\frac{\partial \dfrac{dp}{\partial V}}{\partial \tau}\,d\tau + \frac{\partial\left(\dfrac{dp}{\partial V}\right)}{\partial V}\,dV + \frac{\partial\left(\dfrac{dp}{\partial V}\right)}{\partial x}\,dx = 0,$$

ou bien, comme au point K on a aussi $\frac{\partial^3 \psi}{\partial V^3} = 0$,

$$\frac{\partial^3 \psi}{\partial \tau\,\partial V^2}\,d\tau + \frac{\partial^3 \psi}{\partial x\,\partial V^2}\,dx = 0.$$

En outre, on a

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -\eta, \text{ donc } \frac{dx}{d\tau} = \frac{\dfrac{\partial^2 \eta}{\partial V^2}}{\dfrac{\partial^3 \psi}{\partial x\,\partial V^2}}$$

ou bien

$$\tau\,\frac{dx}{d\tau} = \frac{\dfrac{\partial^2 \tau\eta}{\partial V^2}}{\dfrac{\partial^3 \psi}{\partial x\,\partial V^2}} - \frac{\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}}{\dfrac{\partial^3 \psi}{\partial x\,\partial V^2}}.$$

Par conséquent

$$\tau\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_K = \tau\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx} - \frac{\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}\,\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x\,\partial V}}{\dfrac{\partial^3 \psi}{\partial x\,\partial V^2}}$$

A l'aide de cette valeur on trouve:

$$\tau\left[\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_P-\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_K\right]=-\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial V^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial V}\left\{\frac{1}{\frac{\partial^3\psi}{\partial x\partial V^2}-\frac{1}{MR\tau}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial V}\right)^2}-\frac{1}{\frac{\partial^3\psi}{\partial x\partial V^2}}\right\}$$

ou

$$\tau\left[\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_P-\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_K\right]=-\frac{\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial V^2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial V}\right)^3\cdot\frac{1}{MR\tau}}{\frac{\partial^3\psi}{\partial x\partial V^2}\left[\frac{\partial^3\psi}{\partial x\partial V^2}-\frac{1}{MR\tau}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial V}\right)^2\right]}.$$

Prenons le commencement d'une ligne de plissement très près du point S, où $\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial V}=0$; si nous choisissons ce point soit à la droite soit à la gauche de S, de sorte que $\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial V}$ ait une petite valeur, soit positive soit négative, pour ces deux positions le signe de $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_P-\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_K$ n'est pas le même. Si le point initial était S même, les courbes P et K seraient tangentes entre elles. En outre elles se coupent, comme nous avons déjà vu plus haut.

Première Livraison.

H. A. Lorentz. — Sur la polarisation partielle de la lumière émise par une source lumineuse dans un champ magnétique ..... Page 1.
F. A. H. Schreinemakers. — De l'équilibre dans les systèmes de trois constituants, avec deux phases liquides possibles. II. *Exemples expérimentaux* ..... „ 21.
J. D. van der Waals. — Sur la représentation graphique des équilibres à l'aide de la fonction ζ ..... „ 68.
J. D. van der Waals. — Une règle approchée relative à la forme de la courbe de plissement d'un mélange ..... „ 79.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome II. 2e et 3e Livraisons.

FEB 28 1900

ARCHIVES NÉERLANDAISES

3940

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1899.

FEB 28 1899

EXPLICATION PHYSIOLOGIQUE SIMPLE DE DIVERSES ILLUSIONS OPTIQUES-GÉOMÉTRIQUES

PAR

W. EINTHOVEN.

Sommaire: Introduction. — Diverses illusions optiques et leur explication. — Valeur de l'illusion optique produite par la figure de Müller—Lyer. — Acuité de la vision indirecte. — Valeur de l'illusion optique produite par la figure de Poggendorff. — Conclusions. — Appendices.

Introduction.

Les illusions géométriques, dans lesquelles des distances égales font l'effet d'être différentes, des droites l'effet d'être des lignes brisées, des parallèles d'être divergentes, etc., ont fait l'objet de nombreuses recherches et tentatives d'explication. Presque toujours on a songé en premier lieu à des phénomènes psychiques; mais il me semble que l'on est seulement en droit de faire intervenir la *psyché* quand toute simple explication physique ou physiologique est difficile.

On me permettra de citer ici une circonstance d'ordre physiologique, qui joue probablement un rôle important dans la genèse des illusions optiques dont il s'agit, et qui, autant que j'ai pu m'en assurer en parcourant les assez nombreux travaux à ce sujet, n'est mentionnée par aucun des auteurs.

Quand on regarde une figure, il n'y a qu'une petite portion que l'on perçoive distinctement à un moment donné; c'est la portion qui vient former son image au centre de la rétine. Les autres points et lignes se projettent sur la périphérie de la rétine, et ne sont vus que d'une manière indistincte. Si l'on promène le regard sur la figure, on observera nettement

il est vrai toutes les portions successivement, mais ce ne sera dans tous les cas qu'une petite surface à la fois; on doit donc en ce même moment voir indistinctement tout le reste de la figure. Il y a de bonnes raisons d'admettre que dans la localisation de la figure indistinctement perçue on se laisse guider par le centre de gravité de l'image rétinienne. Ceci permet que des figures ou des portions de figure de forme déterminée semblent changer de place dans la vision indirecte.

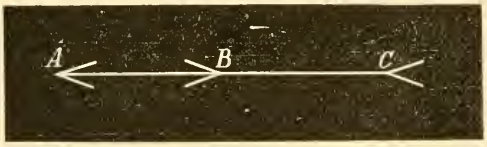


Fig. 1. Paradoxe de Müller-Lyer.

Je vais illustrer ceci par un exemple. Dans le paradoxe de Müller—Lyer (voir fig. 1) la deuxième des deux droites égales en longueur AB et BC semble être plus longue que l'autre. Quand on fixe le point milieu B, les extrémités A et C ne se voient qu'indirectement, et par suite indistinctement. On projette l'extrémité A, suivant le centre de gravité de l'image rétinienne, un peu plus vers B et l'extrémité C un peu plus loin de B. D'où il résulte que AB semble raccourci et BC allongé. Quand on fixe un autre point, p. ex. C, A et B se voient indistinctement, et de même B et C quand on fixe A; mais quel que soit le point fixé, toujours le résultat doit être le même: AB est raccourci relativement à BC.

L'impression que doit faire une figure indistictement perçue peut se représenter d'une manière très frappante en faisant usage des cercles de diffusion.

La fig. 2 représente un dessin de Müller—Lyer, photographié en cercles de diffusion de plus en plus étendus [1]). On y voit comment

[1]) La photographie en cercles de diffusion d'un dessin linéaire n'offre aucune difficulté. Certaines figures donnent des images plus belles, quand elles consistent en lignes noires sur champ blanc, d'autres réclament inversement des lignes blanches sur fond noir. Ceci s'explique probablement par des variations de sensibilité relative d'une plaque photographique pour les rayons lumineux d'intensité différente.

Si l'on désire projeter devant un auditoire, en cercles de diffusion, un dessin linéaire, il faudra veiller à ce que chaque point du dessin forme une figure de diffusion circulaire uniformément éclairée. A cet effet, j'ai projeté une image nette de la source lumineuse — le cratère d'un arc électrique ou la surface incandescente de la flamme calcique — sur un objectif photographique, projetant à son tour une image nette de la figure sur l'écran. Tout près de l'objectif était placé un diaphragme-iris, qui découpait dans l'image de la source lumineuse un cercle assez unifor

l'illusion optique, qui prend naissance quand on regarde le dessin nettement tracé en tête de la figure, devient peu à peu une réalité. Le centre de gravité de la figure de diffusion *A* se rapproche réellement du centre de gravité de la figure de diffusion *B*, tandis que l'image de *C* s'éloigne de *B*.

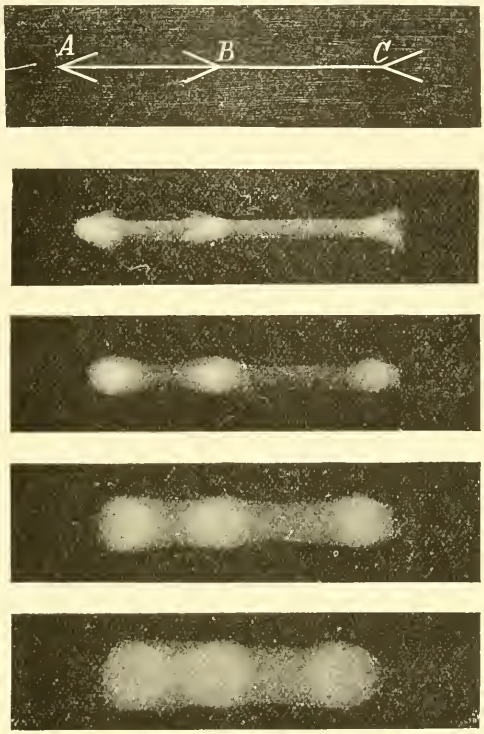


Fig. 2.

Il ne faut cependant pas que l'on confonde cette représentation des phénomènes avec leur explication réelle. Cette dernière tient uniquement compte de la moindre acuité de la vision à la périphérie de la rétine. Il s'agira d'examiner séparément à quoi ce phénomène à son tour droit être attribué.

Comme première cause de moindre acuité de la vision, on citera la moindre sensibilité de la rétine. Il ne faut pourtant pas oublier que les images elles-mêmes sont diffuses à la périphérie de la rétine. Comme d'ailleurs les cercles de diffusion sur la rétine auront un certain rôle dans la production des illusions d'optique, la représentation ci-dessus répond jusqu'à un certain point à la réalité [1]).

---

mément éclairé. Pour projeter sur l'écran des cercles de diffusion de plus en plus étendus d'une même figure, l'objectif était renforcé ou affaibli au moyen des lentilles ordinaires d'une boîte à lunettes.

[1]) Quant au déplacement réel de l'image sur la rétine, causé par des vices de la réfraction (position du point nodal et du plan de la pupille), le lecteur est prié de consulter les conclusions de ce travail.

Illusions d'optique diverses et leur explication.

Arrêtons-nous encore un instant au paradoxe de Müller-Lyer et aux explications qui en ont été proposées de divers côtés. D'après Müller-Lyer lui-même la cause d'un grand nombre d'illusions optiques, ainsi que de celle qui porte son nom, résiderait dans deux „Trugprinzipien", savoir le *contraste* et la *confluence*. Des phénomènes de contraste sont déjà connus depuis longtemps; tel est par exemple le contraste résultant d'excitations d'intensité et de qualité différentes, et le contraste dans les sensations de l'espace. „Or, dit Müller-Lyer [1]), quand deux phénomènes psychophysiques, provoqués par des excitations voisines, s'influencent mutuellement, il y a deux hypothèses possibles relativement à la manière dont ces influences s'exercent: les excitations peuvent agir dans le même sens ou en sens opposé." Outre la possibilité qu'il y ait contraste, il faut tenir compte de celle qu'il y ait confluence, et le paradoxe qui porte le nom de Müller-Lyer serait tout simplement un exemple de ce dernier cas.

Cependant ce raisonnement, quelque attrayant qu'il soit, ne peut entièrement satisfaire, attendu que l'on désire également avoir l'explication comment il se fait qu'il y ait soit contraste, soit confluence. Il y a bien il est vrai certains phénomènes de contraste qui ont été suffisamment éclaircis; tel est p. ex. le contraste des couleurs successives, qui ne crée guère de difficultés ni à la théorie de Young-Helmholtz, ni à celle de Hering. Mais bien d'autres phénomènes du même ordre ne sont encore nullement expliqués; et l'on ne peut donc assurément se contenter des tentatives d'attribuer simplement un grand nombre d'illusions optiques à un effet de contraste ou de confluence. D'autant moins que tantôt l'un tantôt l'autre de ces deux facteurs est considéré comme agissant de préférence, sans que l'on cite aucune raison à l'appui [2]).

---

[1]) *Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. der Sinnesorg.* Bd. 9, S. 3. — Voir aussi le deuxième article, Bd. 10, S. 421—431.

[2]) Quand Müller-Lyer, l. c. Bd. 9, p. 15, affirme que des longueurs confluent quand elles sont parallèles, et forment contraste quand elles sont perpendiculaires entre elles, ceci n'est pas une explication, mais uniquement une tentative de définir les circonstances particulières dans lesquelles il y a tantôt contraste, tantôt confluence.

D'autres théories de l'illusion optique ont été données par AUERBACH, BRENTANO, LIPPS, WUNDT, DELBOEUF et HEYMANS [1]). L'explication d'AUERBACH revient à se représenter entre les branches de la figure, parallèlement aux droites à comparer, une série d'autres droites, qui contribueraient à fixer notre jugement sur la longueur relative des droites réelles. BRENTANO a cru pouvoir rapporter le phénomène à l'exagération d'angles aigus, mais les deux théories ont été suffisamment réfutées par MM. LIPPS et HEYMANS [2]).

Les théories de LIPPS, WUNDT, DELBOEUF et HEYMANS s'appuient toutes sur l'influence de mouvements involontaires de l'œil ou, si ces mouvements ne sont pas réellement exécutés, de représentations associées de mouvements. Ces théories ne sont pas capables, à mon avis, d'expliquer d'une manière simple et définitive les résultats d'un grand nombre de mesures, effectuées par M. HEYMANS au moyen des figures de MÜLLER-LYER modifiées. Au lieu de droites, l'auteur se servit de lignes en zigzag; vers les extrémités des branches il mena dans diverses directions des lignes nouvelles; les branches elles-mêmes furent remplacées par des figures en forme de fourche, par des arcs de cercle, des faisceaux de rayons, etc. Les paradoxes avec les lignes fourchues et les arcs de cercle, qui de même que les autres modifications se laissent mettre parfaitement d'accord avec notre hypothèse, me semblent surtout difficiles à expliquer dans les théories basées sur les mouvements. Je reviendrai dans le dernier paragraphe sur ces théories, mais je passe pour le moment à la considération de quelques autres illusions d'optique géométrique, dont un grand nombre s'expliquent par l'hypothèse citée ci-dessus.

C'est un fait bien connu qu'une figure se terminant en pointe paraît plus courte qu'une figure de même longueur, limitée par des côtés. Dans la fig. 3 *A* le rectangle *ab* a les

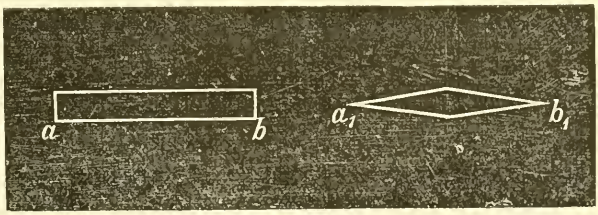


Fig. 3.A.

[1]) Voir la liste des publications dans MÜLLER-LYER, l. c. Bd. 9, p. 16 et HEYMANS, *Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. der Sinnesorg.* Bd. 9. p. 221 ssv.

[2]) Voir HEYMANS, l. c. pp. 236—242.

côtés horizontaux de même longueur que la plus grande diagonale du losange a_1 b_1. Cependant ce dernier fait l'effet d'être plus court, parce que le centre de gravité de l'extrémité a_1, vue indirectement et par suite indistinctement, est déplacée d'une certaine quantité vers le centre du losange, tandis que l'extrémité a reste en a. La même chose est vraie de b_1 et b. Dans la fig. 3 B cette manière de se figurer les choses est plastiquement représentée au moyen de cercles de diffusion : l'illusion est encore ici devenue réalité.

Fig. 3B.

Une autre illusion d'optique, déjà étudiée depuis longtemps par des observateurs de renom: Hering, Kundt, Aubert, Lotze, Volkmann, Helmholtz, Wundt [1]), est celle qui résulte de la comparaison d'un espace laissé en blanc sur un morceau de papier avec un autre espace de même surface, dans lequel sont dessinés un certain nombre de lignes ou de points.

Hering et Kundt admettent qu'une distance simple est appréciée *"d'après la corde appartenant, dans l'œil, à l'angle de vision de cette distance* [2]).'' La moitié droite de la fig. 4 A consiste en une certain nombre de distances simples. On l'apprécie donc d'après la somme des cordes correspondantes, qui est plus grande que la corde unique correspondant à la moitié gauche de la figure. Aubert démontre toutefois que les différences calculées suivant cette hypothèse sont beaucoup plus petites qu'on n'observe en réalité. Il se rallie donc à l'explication psychique de Volkmann et Lotze, suivant laquelle *"une somme d'excitations extensives fait naître une sensation d'espace plus intensive qu'une excitation extensive unique, égale à cette somme"* [3]).

Helmholtz envisage l'illusion comme un phénomène de contraste: *"des différences, que l'on peut nettement apprécier, semblent plus grandes, dans l'observation par les sens, que des différences indistinctement appré-*

---

[1]) Voir la liste des travaux dans Aubert, Physiol. der Netzhaut. Breslau. 1865 p. 264—268; puis encore dans Helmholtz, Handb. d. physiol. Optik. 2. Aufl. p. 705. — Wundt, Grundzüge der physiol. Psychol. 2. Aufl. 1880. Bd. 2, p. 100—104 et Hering dans Hermann's Handb. d. Physiol. III. 1. p. 554.

[2]) Aubert, l. c. p. 265.

[3]) Aubert, l. c. p. 268.

ciables de même grandeur objective. Une première conséquence de ceci, c'est que nous jugeons plus étendu un espace divisé qu'un espace continu, parce que l'observation directe des parties nous apprend d'une manière plus évidente que l'espace en question renferme autant de parties de telle étendue, et que cela est bien moins le cas quand les portions ne sont pas nettement délimitées" [1]).

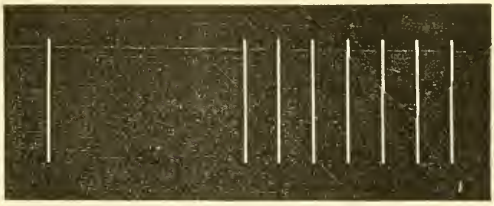


Fig. 4*A*. Paradoxe de Hering.

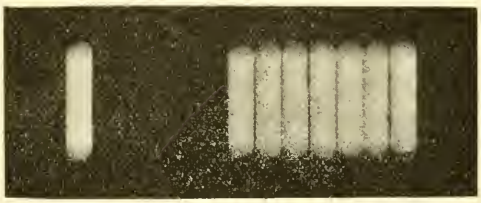


Fig. 4*B*.

Wundt tâche de rapporter presque toutes les illusions géométro-optiques au sens d'innervation des mouvements oculaires. Il remarque qu'il doit être plus difficile de suivre une ligne droite en la fixant que de parcourir le même espace par le regard libre. Si au lieu de la droite, on fixe une série de points, le mouvement total se décompose en un

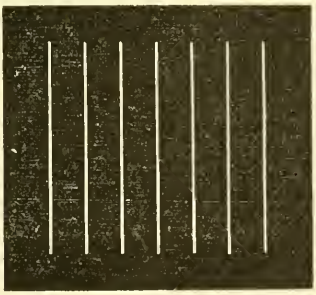


Fig. 5*A*.

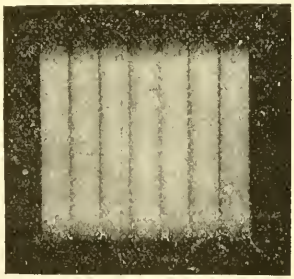


Fig. 5*B*.

grand nombre de mouvements de moindre amplitude. Or, un pareil mouvement saccadé serait plus fatigant encore qu'un mouvement continu et fixant de l'œil [2]).

L'hypothèse que j'ai développée ci-dessus rend compte, à mon avis,

[1]) l. c. p. 705.
[2]) l. c. p. 103—104.

bien plus simplement de l'illusion précédente. Pour ne pas me répéter, je renverrai à la figure 4 *B* qui représente, en cercles de diffusion, l'idée que je me forme des phénomènes.

L'illusion optique de la fig. 4 est analogue à bien d'autres paradoxes, dont je donne un seul exemple dans la fig. 5. Malgré que les droites fig. 5*A* couvrent un carré parfait, le côté horizontal semble plus long que le vertical. En *B* l'illusion est de nouveau devenue réalité.

Un des paradoxes les plus discutés est représenté dans la fig. 6*A*.

La droite oblique mince, *droite secondaire*, qui coupe l'épaisse raie verticale, ou *droite primaire*, semble brisée; et cependant les deux portions dont elle se compose se trouvent en réalité dans le prolongement l'une de l'autre.

Fig. 6*A*. Paradoxe de POGGENDORFF.

Les explications données par divers auteurs de ce phénomène pseudoscopique [1]) sont les mêmes que celles des figures précédentes: la théorie de la corde de HERING et KUNDT, le sens d'innervation des mouvements oculaires de WUNDT; tandis que HELMHOLTZ applique sa loi suivant laquelle un espace nettement délimité — ici l'angle aigu — paraît trop grand en comparaison de l'espace qui l'est moins nettement — ici l'angle obtus. Nous aurons donc encore affaire ici à une espèce de phénomène de contraste. Mais le contraste dans le sens ordinaire du mot ne peut être expliqué de cette manière, attendu que, ainsi que le fait remarquer à juste titre M. WUNDT [2]), de petits

Fig. 6*B*.

[1]) Je renvoie, pour la liste détaillée des travaux, à BURMESTER *Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorg.* 1896. Bd. 12, p. 355 ssv. VOLKMANN, HERING, (HERMANN's Handb. d. Physiol. III. 1. p. 580.) et M. GUYE (Handelingen v. h. 4e Nederl. Nat. en Geneesk. Congres, 1893, p. 236) ont émis en outre l'idée suivante. Nous sommes, dans la vie ordinaire, entourés d'objets à angles droits; ces derniers sont généralement vus en perspective, et se projettent sur la rétine comme des angles aigus ou obtus. De là est née chez nous la tendance, ou bien de supposer droits les angles réellement aigus ou obtus ou bien d'exagérer les angles aigus et d'amoindrir les angles obtus.

[2]) l. c. pp. 107—108.

espaces devraient toujours sembler trop petits relativement à des espaces de plus grande étendue. Or c'est précisément l'inverse que l'on observe dans les figures de POGGENDORFF.

Cependant HELMHOLTZ fait entrer en jeu un autre facteur encore, qu' il n'invoque, autant du moins que j'ai pu m'en assurer, que dans le seul cas de la figure de POGGENDORFF. Ce facteur c'est l'irradiation. Après une description très complète de l'illusion et de ses modifications quand on change la figure, l'auteur arrive à la conclusion suivante: „*Ce sont précisément ces phénomènes, qui dans le cas actuel doivent provenir de l'irradiation . . . . . Au voisinage du sommet des deux angles aigus, les cercles de dispersion des deux droites noires se recouvrent et se renforcent. Il en résulte que le maximum d'obscurité dans l'image rétinienne des droites minces se déplace vers la raie large, de telle sorte que chaque droite mince semble s'incliner vers la raie*" [1]). Ce raisonnement concorde parfaitement avec notre théorie, sauf cette seule différence que l'explication me paraît devoir être cherchée, non dans l'irradiation, mais dans le peu d'acuité de la vision périphérique.

Mais comme le fait remarquer M. WUNDT [2]) on ne peut accorder une bien grande importance à l'irradiation. L'auteur trouve en effet que l'illusion est à peu près également forte quand on remplace la large raie verticale par deux parallèles minces; et HELMHOLTZ accorde lui-même que dans les figures dessinées à plus grande échelle l'irradiation ne peut guère être la seule cause du phénomène. De plus, il me paraît que l'effet de l'irradiation devrait considérablement diminuer quand on fait usage de lumière d'intensité moyenne, et surtout faible.

Notre hypothèse n'offre aucune difficulté pour les grandes figures à large raie verticale. Mais l'acuité visuelle tout près de la fovea est-elle déjà si inférieure à ce qu'elle est au centre même qu'il peut en résulter l'illusion que donnent les figures plus petites à lignes et raies minces? J'incline à répondre par l'affirmative. Il y a moyen de fixer très rigoureusement le sommet d'un des deux angles de la figure, et il est difficile d'admettre que l'on voie avec la même netteté le sommet non fixé. Je renvoie en outre à un travail de M. WERTHEIM [3]), qui a mesuré l'acuité de la vision jusque tout près du centre de la rétine, et

---

[1]) l. c. pp. 707—708.

[2]) l. c. p. 109. Voir aussi: BURMESTER, l. c.

[3]) *Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. d. Sinnesorg.* Bd. 7, p. 183.

a montré que cette valeur diminue d'abord extrêmement vite, puis de plus en plus lentement, du centre vers la périphérie. Dans le schéma graphique donné par M. WERTHEIM le centre est représenté comme un point auquel l'auteur attribue le maximum d'acuité visuelle. On songera enfin que les cercles de diffusion dans le centre même, résultant des légers défauts de réfraction ou d'accommodation, doivent contribuer dans une certaine mesure à produire l'illusion.

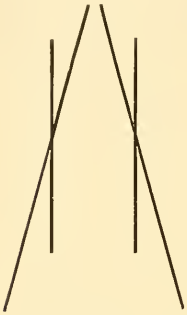


Fig. 7*A*.

Fig. 7*B*.

Dans un paragraphe ultérieur, je me propose de parler de la valeur de l'illusion optique, et je considérerai les cas où l'on modifie la figure. Les recherches de BURMESTER nous occuperont alors tout spécialement. Pour le moment, je me contenterai d'appeler l'attention sur les figures 7 et 8, qui sont des variantes de la fig. 6.

La fig. 7 ne réclame guère d'explication. Les deux droites verticales, coupées chacune par une droite oblique, font l'effet de ne pas être parallèles. De même que dans la fig. 6, les angles aigus semblent augmentés, et les angles obtus diminués.

Dans la fig. 8, empruntée à ZÖLLNER, les lignes verticales principales, qui semblent de nouveau converger, sont coupées chacune par un certain nombre de droites secondaires. Ceci complique légèrement l'explication. Si l'on fixe un point quelconque de la figure, les portions voisines des verticales devront d'après notre hypothèse faire l'effet de ne pas être parallèles. Les inclinaisons apparentes de ces droites nous font croire que chacune des droites principales dévie en son entier dans la même direction; et cette fausse impression ne

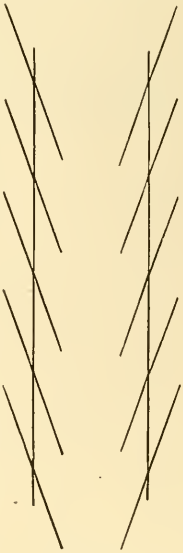


Fig. 8.
Par. de ZÖLLNER.

peut être qu'incomplètement corrigée par les portions plus éloignées des droites, trop indistinctes. Quand on promène les yeux sur la figure, on doit voir chaque fois, au voisinage du point fixé, d'autres portions des lignes principales, qui sembleront chaque fois converger dans le même sens; l'impression doit être par là considérablement renforcée. C'est ce qui arrive en effet. HELMHOLTZ a déjà appelé l'attention là-dessus [1]) et ajoute que, si l'on éclaire la figure d'une manière momentanée, l'illusion ou disparaît complètement, ou ne persiste qu'à un très faible degré. J'ai pu confirmer cette observation, du moins en ce sens que chez moi l'illusion diminue aussi quand on n'éclaire qu'un instant. L'influence du mouvement de l'œil est surtout évidente quand on assure la fixation au moyen d'un crayon, dont on déplace lentement la pointe sur la droite, dans le sens horizontal [2]). Tout ceci concorde parfaitement avec notre hypothèse [3]).

On comprend d'ailleurs sans peine que, pour que l'illusion persiste, les droites secondaires ne peuvent pas être trop rapprochées. En effet, les portions verticales, dont le changement de direction apparent doit produire la rotation apparente des droites entières, pourraient devenir

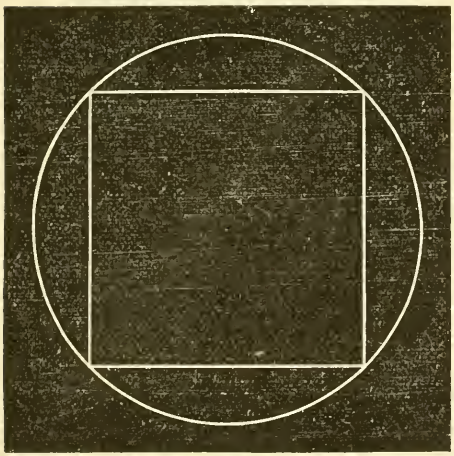


Fig. 9*A*.

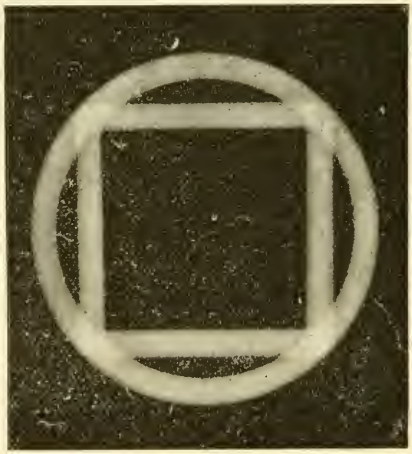


Fig. 9*B*.

trop courtes. C'est pour la même raison que l'illusion disparaît quand le plan de figure est renversé d'une quantité suffisante autour d'une

[1]) l. c. p. 710.

[2]) Voir HELMHOLTZ, l. c. p. 712.

[3]) Voir aussi sur l'influence du mouvement de l'œil. p. 133 du présent travail.

parallèle à la droite de jonction des yeux. Les droites secondaires restent projetées sur la rétine avec une longueur assez considérable, tandis que les projections des droites principales sont considérablement raccourcies. Finalement les droites secondaires de chaque verticale, dans l'image rétinienne, s'approchent tellement l'une de l'autre, qu'il reste à peine quelque intervalle entre elles, ce qui fait disparaître la cause de l'illusion.

Il reste encore un grand nombre d'illusions géométro-optiques que l'on expliquerait au moyen de notre hypothèse. Je me contenterai de citer encore celle représentée fig. 9.

Dans la fig. 9*A*, le cercle extérieur au carré semble formé de quatre arcs distincts, de courbure plus forte que le cercle. Dans la fig. 9 *B* on

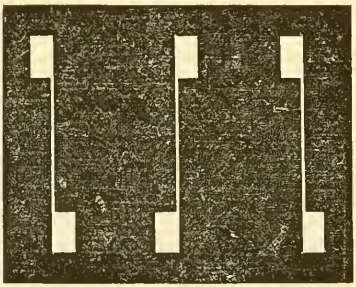


Fig. 10*A*.

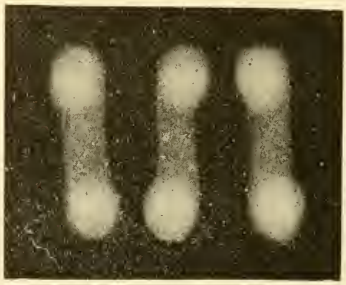


Fig. 10*B*.

trouve de nouveau, en représentation graphique, notre hypothèse. Les centres de gravité des images rétiniennes, formées par chacun des quatre sommets, qui sont indistinctement perçus, tombent dans l'intérieur de la circonférence de cercle moyenne.

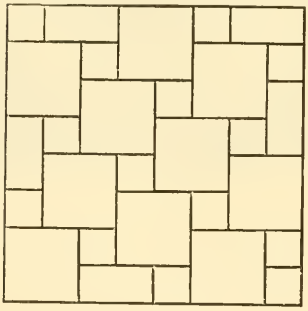


Fig. 11.

Il n'est pas difficile, partant de notre hypothèse, d'imaginer un nouveau paradoxe, tel qu'on en voit un fig. 10.

Les verticales de la fig. 10 *A* font l'effet d'être inclinées, et la fig. 10 *B* donne la représentation graphique de notre hypothèse.

Je terminerai ce chapitre en citant un paradoxe connu jusqu'ici de peu de personnes, et qui montre comment des problèmes en apparence purement théoriques peuvent prendre d'une manière inattendue une signification pratique.

Dans le laboratoire BOERHAVE à Leyde le mur de la cage d'escalier est revêtu intérieurement de briques émaillées. Des briques petites et grandes alternent, de la manière représentée fig. 11. Les grandes briques ont un bord noir, les petites un bord blanc, comme on le voit dans la fig. 12 *A*. En dépit de ce que les briques sont très exactement juxtapo-

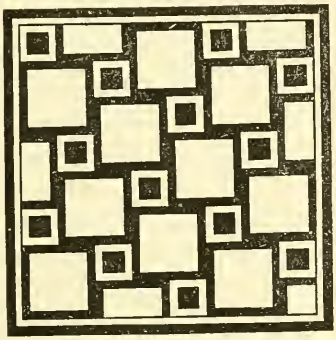


Fig. 12*A*.

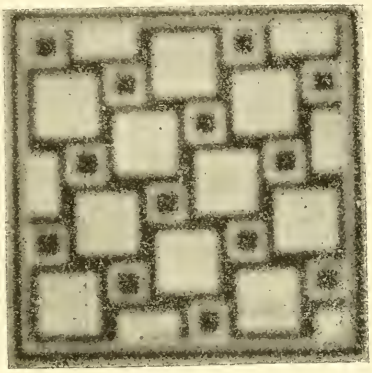


Fig. 12*B*.

sées, elles font l'effet d'être de travers. La fig. 12 *B* donne de nouveau la représentation graphique de notre hypothèse. En *B* l'illusion de *A* est encore devenue réalité.

Afin d'examiner si la théorie ici développée rend compte de la valeur numérique de l'illusion, considérons quelques mensurations détaillées et systématiques qui ont été appliquées à deux paradoxes, savoir à la figure de MÜLLER-LYER par M. HEYMANS [1]), et à la figure de POGGENDORFF par M. BURMESTER [2]).

VALEUR DE L'ILLUSION OPTIQUE PRODUITE PAR LA FIGURE DE MÜLLER-LYER.

Comme les mensurations de M. HEYMANS forment la base du calcul suivant, je m'en tiendrai à sa nomenclature.

[1]) l. c. Bd. 9, p. 221. Un deuxième travail du même auteur, l. c. Bd. 14, p. 101, relatif aux paradoxes de LOEB et de ZÖLLNER, sera mentionné au dernier paragraphe.

[2]) l. c.

Dans la fig. 13, AB et BC sont dites „*droites de comparaison*". Les autres droites sont les „*branches*" de la figure. Les *angles* que font les branches avec les droites de comparaison sont égaux dans une même figure. Pour mesurer l'illusion d'optique, on partage la figure en deux portions AB et B_1C (voir fig. 13 II), que l'on dessine chacune sur une feuille de papier séparée. On glisse B_1C sous AB, de telle sorte que les deux droites de comparaison tombent dans le prolongement l'une de l'autre, et qu'il prenne naissance le schéma ABC de la fig. 13 I. En approchant plus ou moins [1]), on peut à volonté raccourcir ou allonger BC. Cette dernière droite est donc dite droite de comparaison variable, AB étant la droite de comparaison constante. Dans la figure *normale* de Müller-Lyer, cette dernière a une longueur de 75 mm. Quand BC a atteint une longueur en apparence égale à AB, la valeur de l'illusion optique se mesure par la différence de longueur réelle des deux droites.

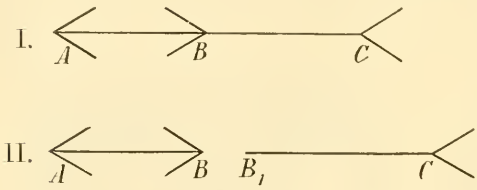


Fig. 13.

Dans une série de mensurations, faites sur un grand nombre de personnes, M. Heymans examina d'abord l'influence exercée par l'écartement de l'angle sur la valeur numérique de l'illusion. Il a fait usage à cet effet de neuf figures. La droite de comparaison constante était longue de 75 mm., les branches de 20 mm., tandis que les angles compris mesuraient successivement 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80° et 90°. Le résultat des mesures, très précis, c'est que la valeur de l'illusion optique est proportionnelle au cosinus de l'angle compris.

Ceci est tout à fait d'accord avec l'hypothèse que j'ai développée; et même cette hypothèse explique-t-elle encore davantage, puisqu'elle fournit le moyen de calculer les valeurs absolues de l'illusion optique. Supposons que, quand on fixe B fig. 1, les branches de la figure, longues de 20 mm., ne se laissent plus distinguer, dans le champ de vision indirecte, des droites de comparaison [2]), et que l'on croie voir les extrémités A et C au centre de gravité de leurs figures de dispersion. Mais alors AB devra sembler raccourci d'une quantité égale à $\frac{1}{2} \times 20 \cos \alpha$,

[1]) Voir pour plus de détails Heymans, l. c.

[2]) Voir le paragraphe suivant: „Acuité de la vision indirecte."

α étant l'angle de la figure. BC semblera allongé de la même quantité et la différence entre AB et BC devra donc être de 20 $\cos \alpha$ mm. Le tableau suivant montrera jusqu'à quel point les valeurs par nous calculées concordent avec celles observées par M. Heymans.

Tableau 1.

Angle compris en degrés.	Valeur de l'ill. opt. en mm.		Différence entre les valeurs calculées et observées.
	Observée.	Calculée.	
10	18,2	19,7	+ 1,5
20	17,4	18,8	+ 1,4
30	17,4	17,3	— 0,1
40	15,2	15,3	+ 0,1
50	14,3	12,9	— 1,4
60	10,8	10,0	— 0,8
70	7,6	6,8	— 0,8
80	3,4	3,5	+ 0,1
90	—0,2	0	+ 0,2

La concordance est telle qu'elle vient puissamment supporter la théorie. Une deuxième série de mensurations fut faite par M. Heymans dans le but de faire ressortir l'influence de la longueur des branches sur la valeur de l'illusion optique. Il se servit à cet effet d'un certain nombre de figures de Müller-Lyer, dans lesquelles la longueur des branches variait de 2,5 à 40 mm. La droite de comparaison constante avait une longueur de 75 mm., les angles compris étant toujours de 30°. Les résultats se trouvent rassemblés dans les deux premières colonnes du tableau suivant.

Notre théorie réclame de nouveau que la valeur absolue de l'illusion optique puisse être calculée. Si la longueur de la branche est de a mm., il faut que pour un angle de 30° l'illusion optique atteigne $a \cos 30°$. Dans la troisième colonne du tableau précédent sont inscrites les valeurs calculées, dans la quatrième les différences entre les valeurs observées et calculées. Considérons d'abord les résultats donnés par les figures à courtes branches, jusque 20 mm. Nous voyons que les différences entre les valeurs calculées et observées, bien que plus grandes que dans le tableau 1, sont cependant encore relativement petites. Ceci

se voit encore plus distinctement dans la représentation graphique, fig. 14 *A* et *B*.

Tableau 2.

Longueur de la branche en mm.	Valeur de l'ill. opt. en mm.		Différence entre les valeurs calculées et observées.
	Observée.	Calculée.	
2,5	2,7	2,2	— 0,5
5	6,3	4,3	— 2,0
7,5	9,7	6,5	— 3,2
10	12,5	8,65	— 3,85
12,5	12,7	10,8	— 1,9
15	14,1	13,0	— 1,1
17,5	16,3	15,1	— 1,2
20	15,8	17,3	+ 1,5
30	18,2	26,0	
40	15,5	34,5	

Dans cette figure, les valeurs calculées sont indiquées en trait plein, les valeurs observées en trait interrompu. Les valeurs de l'illusion, exprimées en millimètres, sont prises sur l'axe des ordonnées, et sur l'axe

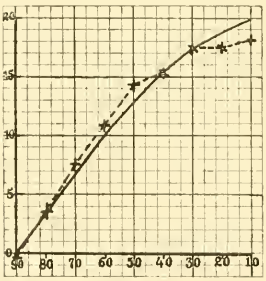


Fig. 14*A*.

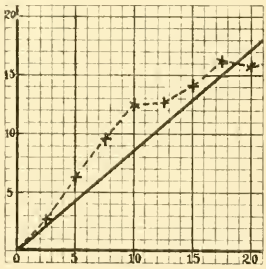


Fig. 14*B*.

Représentation graphique des valeurs de l'illusion optique, trouvées par l'observation et le calcul.

des abscisses, dans la fig. 14 *A* les angles en degrés, dans la fig. 14 *B* les longueurs des branches en millimètres. On observera que les valeurs observées sont généralement plus grandes que les valeurs calculées. Ceci s'explique probablement par ce que l'observateur, promenant le regard

sur la figure, ne distingue même pas très nettement les points qu'il fixe chaque fois un instant extrêmement court. Si de plus il ne regarde pas directement le milieu *B*, les trois points *A*, *B* et *C* sont simultanément vus d'une manière indistincte, et, comme on le conçoit sans plus ample démonstration, ceci ne peut qu'augmenter l'illusion.

Les résultats obtenus au moyen des figures à longues branches méritent une mention particulière. Si la longueur dépasse certaines limites, la valeur numérique de l'illusion n'augmente plus en raison de la longueur des branches. Ceci résulte surtout avec une grande évidence des mesures de M. Heymans, dans lesquelles il se servit de longueurs de 30 à 70 mm. Pour une longueur de 20 à 30 mm. il semble donc que l'illusion atteigne une valeur limite; les mesures montrent d'ailleurs que pour les très fortes longueurs l'illusion diminue d'une petite quantité.

Quand on s'en rapporte à notre théorie, il doit y avoir deux causes entièrement différentes d'où résulte l'existence d'une valeur limite. En premier lieu, la limite peut être déterminée par le degré d'acuité visuelle à la périphérie de la rétine, car du moment que les branches se distinguent, dans le champ de vision indirecte, bien nettement des droites de comparaison, la cause de l'illusion optique cesse d'exister. Mais outre cette valeur limite de première espèce il doit y en avoir encore une autre provenant d'une tout autre cause. Quand on regarde une figure de Müller-Lyer, dont les angles sont petits et les longueurs des branches relativement fortes, il peut arriver que dans le champ visuel une grande partie des branches semble se confondre avec les droites de comparaison. Tellement que l'illusion optique atteindrait une valeur énorme. Mais avant que cela n'ait pu avoir lieu, il se fait sentir diverses influences modératrices, parmi lesquelles le sens d'innervation des mouvements oculaires occupe probablement une des premières places. En palpant en quelque sorte la figure des yeux, on peut, même sans le secours d'une image rétinienne complète, se faire une idée de la grandeur relative des parties constituantes. On peut se tromper dans cette appréciation, mais il est probable que l'erreur ne dépassera jamais quelques centièmes de la longueur réelle des droites que l'on compare. Ceci détermine la valeur limite de deuxième espèce. L'illusion optique, dans la figure de Müller-Lyer, ne dépasse jamais 20 à 25 % de la longueur de la droite de comparaison.

J'espère avoir plus tard l'occasion de décider par des mesures spécia-

les jusqu'à quel point les mouvements de l'œil nous permettent d'apprécier des longueurs, c'est-à-dire dans quelles limites nous pouvons réellement rendre les mouvements oculaires responsables de ce que nous avons exigé deux. Pour le moment, je ferai simplement observer que beaucoup d'auteurs cherchent dans les mouvements oculaires la cause de l'illusion tandis que j'y vois au contraire le moyen de la limiter.

On peut déduire des résultats précédents les circonstances dans lesquelles chacune des deux espèces de valeurs limites sera atteinte. Dans les appendices I et II, à la fin de ce travail, je donnerai un calcul détaillé de ces valeurs: ici je me contenterai des résultats que l'on peut représenter simplement et d'une manière très parlante par un graphique.

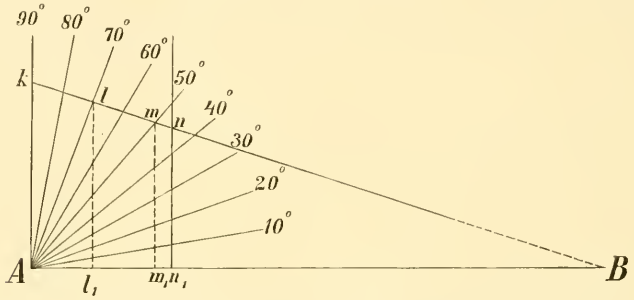


Fig. 15. Représentation graphique des deux espèces de valeurs limites.

Dans la fig. 15, AB représente la droite de comparaison, longue de 75 mm., du paradoxe de Müller-Lyer. Le point milieu B se trouve exactement en face du visage, et est fixé des deux yeux à la fois. Dans ces conditions, on peut encore tout juste, dans le champ de vision indirecte, percevoir séparément k et AB; $Ak = 23{,}86$ mm. Joignons k et B par une droite; nous obtiendrons le lieu géométrique de tous les points, tout aussi difficiles à distinguer, que le milieu k, de la droite de comparaison, dans le champ de vision indirecte [1]). D'où il suit que dans une figure de Müller-Lyer où l'angle égale 70°, le point l se distingue encore tout juste séparément, et la même chose est vraie du point m pour un angle de 50°. Si donc les branches sont assez longues, le maximum de première espèce est atteint pour les angles

[1]) Ceci toutefois n'est vrai qu'approximativement (voir le paragraphe suivant), mais les écarts sont relativement faibles; si bien que la représentation donnée par la figure est à notre point de vue suffisamment rigoureuse.

ci-dessus. La valeur numérique de l'illusion est respectivement de $Al_1 = 8{,}2$ et $Am_1 = 16{,}0$ mm. La valeur donnée par les mesures ne diffère que très peu de ceci; Al_1 d'après M. HEYMANS égale 8,6, d'après mes observations propres 9,5 mm.; Am_1 d'après M. HEYMANS est de 14,3 mm.

Am_1 donne le maximum de deuxième espèce, que nous avons fixé à 18 mm. [1]). Menons la droite $n_1 n$, perpendiculaire à AB; on voit directement par l'inspection de la figure que ce maximum de deuxième espèce doit se faire sentir dans toutes les figures de MÜLLER-LYER, dont les branches ont une longueur suffisante et dont les angles sont de 45° ou moins. Ce n'est que pour les angles supérieurs à 45° qu'une valeur limite de première espèce peut s'observer.

ACUITÉ DE LA VISION INDIRECTE.

L'acuité de la vision indirecte est-elle d'accord avec les valeurs limites trouvées?

Avant de donner les valeurs absolues de l'acuité visuelle, nous examinerons comment elle diminue dans le champ indirect, à des distances de plus en plus éloignées du point fixé. Si l'on limite les déterminations à une partie du champ visuel, et que l'on ne s'approche pas trop ni du point de fixation ni de la périphérie du champ, on peut admettre que l'acuité diminue en raison inverse de l'angle formé par la ligne visuelle avec la direction de l'observation. Ceci résulte à l'évidence d'un grand nombre d'observations d'AUBERT [2]), suivant lesquelles il y a un rapport sensiblement constant entre l'angle d'espace et l'angle numérique, $\frac{R}{Z}$, pour une valeur numérique déterminée en divers endroits du champ visuel. On entend par angle d'espace R le double de l'angle compris entre la ligne visuelle et la direction d'observation, tandis qu'on entend par angle numérique Z l'angle visuel sous lequel on voit, avec leurs dimensions les plus grandes, les lettres ou chiffres encore tout juste visibles.

Pour un œil expérimenté cette proportionnalité semble il est vrai disparaître, mais les écarts ne sont que peu importants. Les deux pre-

---

[1]) Voir le tableau, p. 117.

[2]) l. c., p. 239.

mières colonnes du tableau suivant renferment quelques déterminations de M. WERTHEIM [1]), qui après un long exercice soumit ses propres

Tableau 3.

Distance du point de fixation.	Acuité de vision dans le champ visuel médial.	
	mesurée.	calculée.
5°	0,333	0,4
10°	0,2	0,2
15°	0,143	0,133
20°	0,1	0,1
25°	0,074	0,08

yeux à l'expérience. L'acuité visuelle est exprimée par le rapport à la vision centrale, et celle-ci est supposée égale à l'unité. Dans la troisième colonne on trouve l'acuité visuelle calculée. Pour faire ce calcul, je suis parti de l'acuité observée à 10° de distance du point de fixation, et j'ai supposé quelle augmenterait, dans le champ indirect, en raison inverse de l'angle formé par la ligne visuelle avec la direction d'observation. Le tableau montre que dans les limites choisies cette hypothèse peut être considérée comme sensiblement exacte.

S'il y a réellement proportionnalité, on doit s'attendre à ce que la figure de MÜLLER-LYER, vue à des distances très différentes, devra néanmoins toujours provoquer une illusion optique également forte. Dans le but de contrôler cette conclusion j'ai fait une série d'expériences avec trois figures. Les droites de comparaison constantes étaient de longueur normale, c'est-à-dire 75 mm. Dans la première figure x l'angle était de 30°, la longueur des branches de 9 mm.; dans la deuxième figure y les mêmes quantités étaient respectivement de 20° et 25 mm.; et dans la troisième figure z de 70° et 50 mm. Ces figures ont été présentées à 11 personnes, et en deux séries. Pour rendre aussi faible que possible l'influence des mensurations précédentes, la deuxième série d'expériences fut exécutée une demi-journée ou un

[1]) l. c., p. 182, colonnes 1 et 2 du tableau.

jour entier après la première. Dans la première série, toute observation à courte distance — 25 à 40 cm. — était suivie d'une observation à une distance de 3 mètres; dans la seconde, l'ordre était renversé. Chacune des figures était donc observée deux fois par chaque personne à faible distance et deux fois à longue distance. Les résultats des mesures sont réunis dans le tableau 4 suivant. L'erreur probable de la valeur moyenne a été calculée d'après la formule $w = 0{,}845 \times \frac{S_1}{n\sqrt{n-1}}$, où S_1 représente la somme des écarts de la valeur moyenne, tous pris positivement, et n représente le nombre des observations; c'est-à-dire que dans le cas actuel $n = 22$.

Tableau 4.

Influence de la distance à laquelle la figure de Müller-Lyer est placée sur la valeur de l'illusion optique qu'elle produit.

	Valeur moyenne de l'ill. opt. en mm.		Erreur probable de la valeur moyenne en mm.	
	courte distance	longue distance	courte distance	longue distance
Fig. x	7,99	7,08	0,62	0,75
Fig. y	15,39	14,47	1,31	1,04
Fig. z	9,75	9,22	0,85	0,85

Il résulte nettement du tableau 4 que la distance à laquelle se trouve placée la figure de Müller-Lyer n'a à peu près aucune influence sur la valeur numérique de l'illusion; notre conclusion de plus haut se trouve donc confirmée [1]). Les courtes branches de la fig. x ne se laissent distinguer qu'à peine, dans le champ visuel périphérique, des droi-

[1]) Voir un tableau analogue chez M. Heymans, l. c. p. 253. Il fit usage de quelques figures de diverse grandeur, maintenues par chaque observateur à une distance toujours égale, mais dont il avait le choix.

tes de comparaison. Si l'on approche la figure de l'œil, les extrémités viennent se dessiner sur la rétine à grande distance du centre, en des points de faible acuité visuelle. Si au contraire on maintient la figure loin de l'œil, les extrémités se dessinent plus près du centre rétinien, où l'acuité est plus grande. Or les dimensions de l'image rétinienne sont ici inversément proportionnelles à l'acuité visuelle, de sorte que la figure, dans le champ indirect, n'est ni plus ni moins distincte. La valeur de l'illusion optique doit donc également demeurer invariable.

Dans la figure *y*, l'illusion optique atteint une valeur limite de deuxième espèce, déterminée probablement par le sens d'innervation des mouvements de l'œil. Si cette dernière proposition est vraie, les mesures montrent que dans l'appréciation des distances au moyen des mouvements oculaires on commet toujours une erreur relative également grande, ou, en d'autres termes, une erreur qui augmente ou diminue proportionnellement à la distance qu'il s'agit d'apprécier.

Dans la fig. *z* les branches ont une longueur et l'angle une ouverture telles que l'illusion optique atteint une valeur limite de première espèce, déterminée, comme nous l'avons montré plus haut, par le degré d'acuité visuelle dans le champ indirect.

Les résultats obtenus au moyen de la fig. *z* nous amènent à comparer directement la valeur absolue de l'illusion optique à l'acuité visuelle absolue à la périphérie de la rétine. Je décrirai en détail, dans les appendices, les méthodes de calcul, et me bornerai ici à discuter les résultats. Je prends comme mesure de l'acuité visuelle indirecte l'angle sous lequel on distingue encore tout juste l'un de l'autre deux points voisins, la distance au point de fixation étant de 13°11′. Le tableau suivant donne un aperçu des acuités visuelles indirectes exprimées en cette mesure: 1°. d'après la valeur de l'illusion optique; 2°. d'après les résultats des mesures d'observateurs divers.

Les nombres réunis par des accolades donnent les résultats obtenus par le même observateur pour plus d'un seul individu.

Ce qui doit frapper surtout c'est la grande variabilité des résultats. M. Volkmann trouve une acuité visuelle 30 ou 40 fois plus forte que Schadow: 6°12′ contre 0°11′ dans un des deux cas du dernier auteur. Il s'attache de grandes difficultés à la mensuration de l'acuité visuelle indirecte. Outre l'inconvénient causé par la nécessité de fixer minutieusement, un inconvénient qui pour un œil non exercé et avec un éclairage continu, est très réel, il y a encore une autre diffi-

culté. Ce sont les multiples taches aveugles distribuées sur toute la surface rétinienne, et dont quelques-unes sont constantes, d'autres seulement temporaires [1]). L'influence de la fatigue peut déjà très rapidement se faire sentir. Si l'on fixe le milieu d'une figure de MÜLLER-LYER pendant 5 à 20 secondes, on aura l'occasion d'observer que les extrémités de la figure, qui se voient indirectement, disparaissent brusquement pendant qu'on les fixe, pour réapparaître plus tard d'une manière plus ou moins nette pendant quelques instants.

Tableau 5.

Acuité visuelle dans le champ indirect à une distance de 13°11′ du point de fixation. L'acuité est exprimée par l'angle visuel sous lequel on peut encore distinguer séparément deux points voisins.

Ac. vis. calculée d'après la valeur de l'ill. opt. dans mes propres mesures (fig. de MÜLLER-LYER; angle de 70°)	4°50′
Ac. vis. calculée d'après la valeur de l'ill. opt. dans les mesures de M. HEYMANS (fig. de MÜLLER-LYER, angle de 70°)	4°21′
Même calcul, mais l'angle de 50°	3°17′
D'après les mesures directes d'AUBERT	1°48′
„ „ „ „ de VOLKMANN	6°12′
„ „ „ „ „ HUECK	0°14′
„ „ „ „ „ SCHADOW	0°11′ 0°44′
„ „ „ „ „ KÖNIGSHOFER	1°50′ 3°40′
„ „ „ „ „ DOR	1° 6′
„ „ „ „ „ DOBROWOLSKY et GAINE	0°50′ 2°55′
„ „ „ „ „ WERTHEIM	0°20′

Outre des influences ordinaires, telles que les variations d'intensité lumineuse, l'éclairage continu ou momentané, l'usage de lettres ou de réseaux, etc., les résultats dépendent encore à un très haut degré du plus ou moins d'exercice de l'œil à examiner. „L'influence de

[1]) Voir HELMHOLTZ, l. c. p. 263.

l'exercice, disent DOBROWOLSKY et GAINE [1]), peut se manifester déjà après une première expérience." Il faut d'ailleurs mentionner l'étrange phénomène observé à plusieurs reprises par AUBERT, que sous un angle visuel constant de petites figures rapprochées se distinguent plus facilement que des figures plus grandes et très distantes [2]). DOBROWOLSKY et GAINE trouvèrent que l'objet observé indirectement est plus aisément reconnu quand on le meut que s'il reste immobile [3]). Toutes ces circonstances réunies doivent avoir contribué à produire des résultats si divers.

L'acuité visuelle, calculée d'après la valeur de l'illusion optique, et représentée par des angles visuels variant entre 4°58′ et 3°17′, s'accorde le mieux avec les résultats des mesures de

VOLKMANN 6°12′
KÖNIGSHOFER 3°40′
et DOBROWOLSKY-GAINE 2°55′.

Cependant je suis obligé de reconnaître que, vu les énormes différences dans les résultats des mesures de l'acuité visuelle à la périphérie de la rétine, la théorie ici exposée n'a pas trouvé la base solide que pourrait lui fournir un résultat constant et sûr. Tout ce que nous pouvons faire, c'est de constater que les résultats des mensurations de l'acuité visuelle indirecte ne sont pas en désaccord avec notre théorie. Cette acuité dans la portion périphérique de la rétine varie beaucoup suivant les individus, et chez la même personne dépend énormément de l'exercice. Ceci s'accorde avec les résultats des observations précédentes, en ce sens du moins qu'ici aussi les résultats des mesures diffèrent chez une même personne [4]) beaucoup moins que les résultats obtenus sur divers individus, et que grâce à l'exercice la valeur de l'illusion optique peut descendre jusqu'à une très faible fraction de la valeur primitive [5]).

---

[1]) PFLÜGER's *Archiv*. Bd. 12, p. 420.

[2]) l. c. pp. 240 et 248.

[3]) l. c. p. 420.

[4]) Si la série de mesures est petite, on peut admettre que l'œil ne s'exerce guère au cours de l'expérience.

[5]) Peut-être pourrait-on pousser un peu plus loin le contrôle de la théorie, en mesurant suivant une même méthode, chez un grand nombre de personnes, l'acuité visuelle indirecte, et examinant ensuite la valeur numérique de l'illusion provoquée chez chacun des individus par une série de figures différentes.

Quelques auteurs trouvent que l'acuité visuelle est plus faible dans le méridien vertical et à distance égale du centre de la rétine que dans le méridien horizontal. On se demandera si en conséquence la valeur de l'illusion optique différerait, quand dans les mesures on porte les droites de comparaison de la figure de Müller-Lyer tantôt dans l'un, tantôt dans l'autre méridien ?

Les mêmes figures *x*, *y* et *z*, déjà décrites plus haut, furent présentées aux 11 mêmes personnes, et les mensurations furent faites de nouveau en deux séries. Dans la première, chaque observation où la droite de comparaison se trouvait à gauche fut suivie d'une observation dans laquelle cette droite se trouvait au-dessus. Dans la deuxième série, la droite de comparaison était placée d'abord en bas, puis à droite. Les résultats sont rassemblés dans la tableau suivant, où les erreurs probables sont de nouveau calculées comme il est dit ci-dessus.

Tableau 6.

Influence de la direction dans laquelle on observe la figure de Müller-Lyer sur la valeur de l'illusion optique produite.

	Valeur moyenne de l'ill. opt. en mm.		Erreur probable de la valeur moyenne en mm.	
	droites de compar. horiz.	droites de compar. vertic.	droites de compar. horiz.	droites de compar. vertic.
Fig. *x*.	6,43	8,02	0,62	0,65
Fig. *y*.	13,81	15,84	1,06	0,94
Fig. *z*.	10,22	8,19	0,77	0,88

On voit que les différences de valeur de l'illusion optique, à laquelle donne naissance la figure de Müller-Lyer, suivant qu'on l'observe dans deux positions perpendiculaires, sont trop faibles pour qu'on puisse en tirer une conclusion certaine. Comme les différences de l'acuité visuelle dans les méridiens horizontal et vertical ne sont pas davantage bien considérables, il me semble qu'ici encore il faudra se contenter d'observer que le résultat des mesures n'est pas en désaccord avec notre théorie.

Valeur de l'illusion optique produite par la figure de Poggendorff.

L'étude si consciencieuse de Burmester (l. c.) a montré que le déplacement apparent v de deux portions de la droite secondaire dans la figure de Poggendorff s'exprime par la formule

$$v = k\,u\,cotg\,w;$$

dans laquelle k = constante

u = l'épaisseur de la droite principale,

et w = l'angle sous lequel la droite principale est coupée par la droite secondaire. J'ai tâché de déduire directement cette formule de mon hypothèse, mais sans succès. On peut au contraire montrer sans peine que si v augmente avec u comme avec $cotg\,w$, ceci est d'accord avec notre théorie. Mais ceci ne démontre pas cependant la proportionnalité suivant la formule de Burmester, et comme les mensurations de cet auteur ne laissent rien à désirer sous le rapport de l'exactitude, notre hypothèse rencontre ici une difficulté indéniable. Cependant l'obstacle pourra être surmonté. Le peu d'acuité visuelle dans le champ indirect produirait, selon toute probabilité, des déplacements apparents v bien plus considérables, s'il n'y avait pas des causes puissantes qui maintiennent la valeur de l'illusion optique dans des limites relativement étroites. Ces causes, résidant probablement dans les mouvements oculaires, se font déjà sentir fortement, pour de faibles valeurs du déplacement v, dans la figure de Poggendorff, et peuvent donc contribuer puissamment à en déterminer la valeur. Ceci peut résulter des phénomènes qui s'observent quand on fait tourner le schéma de Poggendorff dans le plan de figure autour de la ligne visuelle. Si l'on place verticalement la droite secondaire, comme p. ex. dans la fig. 16*B*, le déplacement apparent, très évident dans la fig. 16*A*, cessera complètement ou à peu pres. Nous pouvons, au moyen de nos

Fig. 16*A*.

Fig. 16*B*.

mouvements oculaires, apprécier si exactement la direction de la verticale, que les mêmes causes qui pour une autre direction des droites secondaires font naître un déplacement apparent v très important, n'en sont plus capables à présent.

Nous n'avons plus maintenant à nous étonner non plus que l'illusion dans la figure de POGGENDORFF soit augmentée par la modification qu'y a apportée DELBOEUF [1]) (voir fig. 17). Si l'on ne fait uniquement attention qu'à l'acuité visuelle indirecte, comme provoquant l'illusion optique, sans se préoccuper des circonstances qui viennent en diminuer la valeur numérique, on s'attendrait à ce que la figure de DELBOEUF produirait une illusion moins forte que la figure originale de POGGENDORFF. En effet, le déplacement apparent d'un des points d'intersection devrait être compensé par un déplacement égal de l'autre, et l'on ne pourrait plus attribuer l'illusion qu'au changement de direction de la courte sécante. Or, comme les deux branches forment un angle entre elles, la cause diminutive qui se fait très fortement sentir dans la figure originale de POGGENDORFF est ici tellement affaiblie que la valeur numérique de l'illusion optique doit augmenter tout de même.

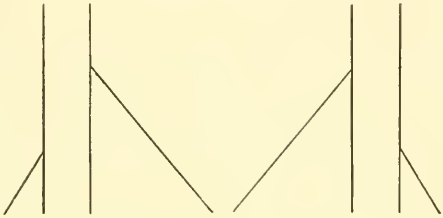


Fig. 17*A*. Fig. 17*B*.
Paradoxe de DELBOEUF.

Notre hypothèse nous a fait connaître encore un phénomène, que je mentionnerai brièvement. Si l'on promène à plusieurs reprises le regard sur la figure de DELBOEUF d'un des points d'intersection à l'autre, et vice-versa, le sommet de la longue droite sécante semble se déplacer chaque fois. Ce sommet paraît situé plus haut quand on le fixe directement, et s'abaisser du moment que le regard est dirigé de nouveau sur le sommet de la courte sécante. L'illusion est donc alternativement renforcée et affaiblie [2]). L'explication du fait réside dans l'image assez

[1]) Voir BURMESTER, l. c. pp. 379 et ssv.

[2]) L'expérience est facile à faire, mais il faut songer à ne juger qu'au moment précis où l'œil repose sur un des points d'intersection, et non durant le court intervalle de temps, où il se dirige de l'un des points vers l'autre. En effet, dans ce dernier cas il se fait sentir encore une autre influence: les points dans l'espace semblent se mouvoir dans un sens opposé au sens du déplacement de la ligne visuelle.

peu nette que l'on perçoit du sommet de la courte sécante, et dont le changement de direction apparent donne seul naissance à l'illusion. La figure de POGGENDORFF non modifiée n'offre rien de semblable, attendu qu'ici le peu de netteté des deux sommets produit un effet égal.

CONCLUSIONS.

Je suis loin de prétendre que toutes les illusions d'optique géométrique ne se laissent expliquer que par la faible acuité visuelle dans la partie périphérique de la rétine. Je suis bien au contraire convaincu que beaucoup d'autres facteurs jouent un rôle dans l'appréciation erronée des directions et des distances.

Parmi les illusions inexplicables au moyen de ma théorie — ou tout au moins non encore expliquées — je citerai en premier lieu celles qu'il faut très probablement placer sous une autre rubrique. Telles sont p. ex. la forme apparente du ciel, le diamètre apparent du soleil et de la lune à diverses hauteurs au-dessus de l'horizon, etc. Il y a ensuite une série de paradoxes, non encore expliqués au moyen de notre théorie, et qui présentent cependant une grande analogie avec les cas traités dans le présent travail. C'est p. ex. un phénomène bien connu que des droites verticales sont prises pour plus longues que des droites horizontales [1]), et que l'on divise une distance horizontale en deux portions inégales, quand on la mesure d'un seul œil [2]). Je citerai ensuite le paradoxe de LOEB [3]) qu'on peut définir comme suit. Supposons que, tenant la tête immobile, on place à quelque distance l'un de l'autre, sur le côté du plan médian *M*, parallèlement à ce plan, et en apparence dans le prolongement l'un de l'autre, deux morceaux de carton allongés *a* et *b* (fig. 18). Aussitôt que l'on place parallèlement à *b* un troisième fragment de carton *c*, les deux premiers morceaux de carton sembleront ne plus être exactement dans le prolongement l'un de l'autre. Si l'on dépose

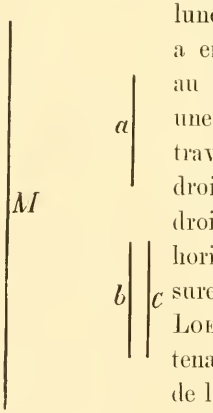


Fig. 18.
Parad. de LOEB.

---

[1]) Voir WUNDT, l. c. p. 108.

[2]) Id. Ibid.

[3]) PFLÜGER's *Archiv*. 1895. Bd. 60, p. 509.

c à droite de *b*, *b* semble déplacé vers la gauche, et *b* semble au contraire déplacé vers le droite si l'on dépose *c* à gauche de *b*. M. Loeb explique le phénomène par la loi suivante: „Deux points ou deux lignes ayant dans l'espace une valeur différente, qui attirent simultanément l'attention, exercent l'un sur l'autre une influence telle, qu'ils se repoussent en quelque sorte, en augmentant en apparence la distance qui les sépare".

Wundt a fixé l'attention sur un autre paradoxe, que l'on obtient par une modification de la figure de Poggendorff: deux obliques, fig. 19, situées dans le prolongement l'une de l'autre et séparées par un espace vide, semblent déplacées l'une par rapport à l'autre.

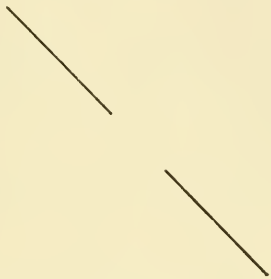


Fig. 19.

Je ferai deux remarques relativement au précédent paradoxe. Tout d'abord, la valeur de l'illusion optique n'est que très faible. Burmester trouva que l'illusion dans le paradoxe de Wundt était l'inverse de ce que Wundt même avait cru voir [1]) Il dit: „l'illusion dans la *Streckenfigur* est peu importante et les variations d'appréciation sont assez grandes" [2]).

D'après M. Heymans [3]) il est difficile de mesurer, au moyen de l'œil non exercé, la valeur de l'illusion de Loeb. Il s'est résolu à ne faire les mesures que par l'intermédiaire d'une seule observatrice très exercée. Et réellement la valeur de l'illusion optique, comparée p. ex. à celle dans le paradoxe de Müller-Lyer, est très faible. Dans les mensurations de la valeur de l'illusion de Loeb, M. Heymans a fait usage d'un grand tableau de 82 × 55 cm., sur lequel étaient fixées deux bandes mobiles de cuivre, longues de 55 cm. et larges de 1 cm. Le maximum de l'illusion optique était de 2,7 mm., tandis que l'illusion provoquée par une figure de Müller-Lyer de même dimension serait plus de vingt fois plus grande [4]).

---

[1]) l. c. pp. 358 et 359.

[2]) l. c. p. 390.

[3]) l. c. Bd. 14. pp. 129 et ssv.

[4]) Voici comment ce calcul a été fait. La demi-largeur du tableau est de 41 cm.; nous ne ferons donc pas une erreur trop grossière en posant les distances à comparer — non mentionnées par M. Heymans — égales à 20, peut être à 30 cm.

Cependant il faut reconnaître que si les valeurs numériques sont faibles, ceci n'empêche pas que l'illusion n'existe bien réellement, et ne varie régulièrement avec la distance des droites secondaires. Les résultats des mesures publiées par M. HEYMANS ne laissent rien à désirer au point de vue de la netteté, et si j'ai insisté sur la petitesse des valeurs numériques, c'est simplement pour faire ressortir que l'on pourrait attribuer l'illusion optique à une autre cause. Les mêmes remarques faites à propos des mesures de M. HEYMANS sur la figure de LOEB s'appliquent aussi à celles sur la figure de ZÖLLNER [1]).

Je remarquerai en second lieu, à propos des illusions citées dans ce paragraphe, que l'influence de la vision indirecte ne doit pas nécessairement être exclue. J'ai déjà expliqué ci-dessus que l'observation indistincte à la périphérie du champ visuel, outre par le fonctionnement défectueux de la rétine, s'explique encore par la formation de cercles de diffusion réels. Nous projetons chaque image rétinienne à l'extérieur le long de la droite qui la joint au point nodal de l'œil. Comme le centre de la pupille ne coïncide pas avec le point nodal, nous ne devrons, d'une manière générale, projeter l'image d'un point lumineux dans la direction exacte, vers l'extérieur, que dans le cas où cette image vient nettement se dessiner sur la rétine. Aussitôt que l'image est un cercle de diffusion, notre projection à l'extérieur devient erronée. Il n'y a qu'un seul cas où il faut faire une exception, c'est celui où le point lumineux est situé sur la droite qui joint le centre de la pupille au point nodal [2]). Dans la vision indirecte, nous aurons donc à tenir compte de déplacements réels sur la rétine des figures de diffusion. Celles-ci peuvent jouer un rôle dans beaucoup d'illusions d'optique

---

Nous devrons ensuite nous demander quelle est la valeur de l'illusion optique produite par une figure de MÜLLER-LYER, dans laquelle il faut comparer des distances égales. Des mensurations de M. HEYMANS (l. c. p. 253) ainsi que des miennes propres (voir ci-dessus p. 123), il résulte que la valeur de l'illusion optique augmente proportionnellement à la longueur de la droite de comparaison constante. Pour une droite de comparaison de 75 mm., des branches de 20 mm. et des angles de 10°, l'illusion atteignait en moyenne 18,2 mm., voir le tableau 1, p. 117. Pour une droite de comparaison constante de 20 ou 30 centimètres elle s'élèverait donc respectivement à 52 ou 78 mm.

[1]) l. c. Bd. 14.

[2]) Je renvoie pour plus de détails à deux notes antérieures publiées dans ce recueil, T. 20, p. 361 et T. 29, p. 346. Je dois encore mentionner SCHAPRINGER, *Zeitschr. f. Psychol. u. Physiol. des Sinnesorg.* Bd. 5, p. 385.

géométrique; et quand la valeur de l'illusion est faible, il me semble qu'il s'agira, avant de passer à l'examen des diverses théories plus ou moins compliquées, de scruter séparément dans chaque cas particulier l'influence du déplacement de l'image sur la rétine.

Parlons à présent brièvement des mouvements oculaires, qui ont servi de base aux importantes théories relatives aux illusions optiques-géométriques. [1]) Nous devrons faire une distinction très nette entre deux effets différents de ces mouvements oculaires. Nous pourrons commencer par considérer le mouvement des images lumineuses sur la rétine; il est indifférent qu'il y ait un mouvement oculaire véritable. L'œil peut se mouvoir relativement à un objet immobile ou, ce qui revient au même, l'objet peut se mouvoir par rapport à l'œil immobile. Pendant le déplacement des images lumineuses sur la rétine, il peut prendre naissance des illusions très particulières, ainsi que l'a fait voir HELMHOLTZ [2]), ou bien des illusions déjà existantes seront considérablement renforcées.

Mais nous devons en second lieu tenir compte du sens d'innervation très développé des muscles oculaires. Quand un mouvement oculaire est réellement exécuté, nous trouverons dans ce sens d'innervation un critérium précis pour l'appréciation des distances et des directions. Ce n'est que dans des cas très particuliers que nous pourrions être induits en erreur, et WUNDT, LIPPS, DELBOEUF et HEYMANS ont fondé là-dessus l'explication d'un grand nombre d'illusions optiques-géométriques, explications différentes toutefois par la manière dont leurs auteurs en ont développé les détails.

Lesquelles de ces diverses hypothèses sont-elles exactes? C'est ce que nous pourrons examiner au moyen de l'éclairage momentané, qui exclut les mouvements oculaires. Déjà plus d'une fois on a eu recours à l'éclairage momentané des paradoxes optiques. HELMHOLTZ [3]) p. ex rapporte que l'illusion de la figure de POGGENDORFF demeure dans ces conditions inaltérée. Plus tard, l'auteur d'un compte-rendu dans les *Klinische Monatsblätter*, a répété cette expérience environ avec le

---

[1]) Voir pour le contraste, et le fait que ce phénomène réclame encore une explication, ci-dessus, p. 106.

[2]) l. c. p. 712.

[3]) l. c. p. 710.

même résultat. [1]) J'ai également appliqué la même méthode [2]) et trouvé chez un grand nombre de figures que l'illusion optique reste, à peu près au même degré que sous éclairage persistant. Cependant M. HEYMANS [3]) reproche à des observations de cette nature que le mouvement ne doit pas nécessairement être exécuté pour faire naître l'illusion; la *représentation* seule du mouvement suffirait.

Tableau 7.

Influence des mouvements oculaires.

	Valeur moyenne de l'illusion optique en mm.		Erreur probable de la valeur moyenne en mm.	
	sous lumière momentanée.	sous lumière continue.	sous lumière momentanée.	sous lumière continue.
Fig. x	7,47	8,17	0,76	0,58
Fig. y	15,35	14,48	1,22	0,99
Fig. z	11,16	8,74	0,77	0,57

Seules des mesures pourront faire ressortir le plus ou moins fondé de cette assertion. Ces mesures ont été effectuées au moyen des figures x, y et z, voir p. 122. De nouveau les expériences furent divisées en deux séries, séparées par un long intervalle de temps. Dans la première série,

[1]) Jahrg. 34, 1896, p. 174.

[2]) Voir au sujet de l'éclairage momentané de la figure de ZÖLLNER, ci-dessus, p. 113.

[3]) l. c. Bd. 14, p. 114. M. HEYMANS croit trouver un appui pour ses idées dans le phénomène suivant: si l'on regarde longtemps fixement des objets en mouvement, et que l'on fixe ensuite brusquement le regard vers un point en repos, ce dernier point semblera également se mouvoir. Il faut toutefois se demander si dans l'effort que l'on fait pour fixer le point immobile les yeux ne se meuvent réellement pas. Quand on a suivi des yeux des objets qui se meuvent, les muscles oculaires auront certainement fonctionné d'une manière toute particulière, et continueront selon tout probabilité pendant quelque temps a en subir les effets. Et il en est bien réellement ainsi, comme on le trouve décrit chez WUNDT, l. c. pp. 110 et 111.

la mensuration sous lumière continue succédait régulièrement à celle sous lumière momentanée; dans la deuxième série j'ai suivi l'ordre inverse. Les droites de comparaison étaient placées horizontalement, et la droite constante occupait régulièrement la gauche de l'observateur. Les résultats se lisent dans le tableau 7 ci-dessus.

L'éclairage momentané fut obtenu au moyen d'une lanterne de projection munie d'une lampe à arc. Cet appareil servit à éclairer un champ circulaire, tout juste assez grand pour contenir le châssis renfermant la figure de Müller-Lyer. Un objectif photographique à fermeture instantanée fut ouvert un instant très court toutes les deux secondes. L'espace de temps durant lequel l'objectif était ouvert n'a pas été mesuré, mais on peut l'estimer entre $^1/_{50}$ et $^1/_{100}$ de seconde. Dans tous les cas il est si court que l'influence d'un mouvement oculaire durant l'éclairage peut être complètement négligée. Aussi longtemps que l'objectif demeure fermé la chambre est si obscure que l'observateur placé à environ 1 m. de distance du châssis ne peut rien voir de la figure. L'éclairage pendant l'ouverture de l'objectif est très intense et donne des images consécutives très nettes. Un aide déplace la droite de comparaison variable, suivant les directions de l'observateur, jusqu'à ce que ce dernier ne puisse plus voir de différence de longueur entre les droites. Pour égaliser autant que possible toutes les circonstances, outre la durée de l'éclairement, les mensurations furent faites sous éclairage continu, dans les mêmes conditions, et au moyen de la même lampe à arc.

Un mouvement de la ligne visuelle le long des jambes et des lignes de comparaison des figures, tel que l'entendent les divers observateurs, peut être considéré comme exclu dans l'expérience avec éclairage momentané. Seule la représentation du mouvement pourraît être éveillée; et l'on peut affirmer que cette dernière peut donner lieu à un effet du même ordre que le feraît le mouvement réel. Mais il est difficile d'admettre que le résultat soit aussi quantitativement le même. Le tableau 7 indique que les valeurs des illusions optiques, mesurées sous éclairage momentané et continu, sont à peu près d'égale grandeur. Dans la fig. x cette valeur est plus faible dans l'éclairage momentané, plus grande au contraire dans les figs. y et z; mais ces différences sont trop petites pour en tirer une conclusion sûre. Les erreurs accidentelles sont relativement considérables et la plus grande différence, — qui s'observe dans le cas de la fig. 7 — n'est que de 2,4 mm. On est prié de com-

parer aussi les résultats des tableaux 4 et 6 avec la colonne 2 du tableau 7.

J'ai insisté ci-dessus sur ce que pendant un éclairage qui ne dure que $^1/_{50}$ à $^1/_{100}$ de seconde il ne peut guère y avoir de mouvements de l'œil. Mais on se demandera s'il ne faut attribuer aucune influence aux mouvements qui s'exécutent dans l'intervalle entre deux éclairages, c'est-à-dire pendant que la chambre est plongée dans l'obscurité et que l'on ne voit que des images consécutives de la figure? On pourrait appliquer ces images, résultant d'une figure antérieure, à la figure éclairée momentanément l'instant suivant, et pendant que l'on compare les deux figures le sens d'innervation des muscles oculaires entrerait de nouveau en jeu. Mais ce dernier ne peut maintenant agir que dans le sens que nous avons indiqué plus haut. Il ne peut qu'aider l'observateur dans son appréciation des longueurs, et ne saurait, comme l'admettent divers auteurs, être précisément la cause de l'illusion. Il servirait donc encore ici à déterminer le maximum de deuxième espèce [1]).

Il doit sans aucun doute être extrêmement difficile de démontrer rigoureusement l'exactitude ou l'erreur des différentes explications mentionnées dans ce travail, et qui, presque sans exception, ont pour elles une certaine vraisemblance. On peut toutefois se demander *jusqu'à quel point* les facteurs invoqués peuvent suffire à produire l'illusion avec sa valeur totale, ou dans quelles limites ils y contribuent. Dès lors, il me semble que mon hypothèse mérite d'être très sérieusement considérée. Elle ne le cède en rien aux autres, ni sous le rapport de la simplicité, ni sous ceux de la clarté et de la vraisemblance.

[1]) Le facteur que j'ai voulu mettre en évidence comme cause des illusions optiques réside dans les propriétés de la rétine, que l'on a désignées sous le nom de signe local, sens d'endroit ou d'espace. Dans l'appréciation des distances et des dimensions en général il y a encore, outre ce sens d'espace, un autre facteur dont il faut tenir compte, c'est le sens d'innervation des mouvements oculaires, le *sens de mouvement*. Il me paraît illicite, comme le font cependant certains auteurs de renom, de traiter la différence entre ces deux notions d'illusion.

APPENDICE I.

Calcul de l'acuité de la vision périphérique d'après la valeur de l'illusion optique.

Dans ce calcul, je ferai usage de la fig. *z*, qui a déjà servi à plusieurs séries de mensurations. Je reproduis cette figure ci-dessous (voir fig. 20).

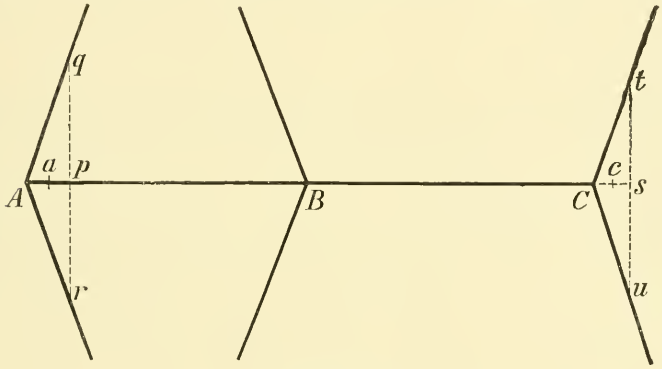


Fig. 20.

AB, la droite de comparaison constante, a une longueur de 75 mm.; les angles sont de 70°, les longueurs des branches de 50 mm. La valeur de l'illusion d'optique, d'après le tableau 4, est en moyenne de $\frac{9,75 + 9,22}{2} = 9,48$ mm. Admettons que l'on regarde *B*, et que l'on puisse encore tout juste distinguer l'un de l'autre *p* et *q*. Soit de plus *a* le milieu de l'extrémité *A* indistinctement perçue et *c* le milieu de l'extrémité *C* indistinctement perçue également. Comme on a rendu *Bc* égal à *Ba*, on a $AB - BC = 9,48$ mm.

$Aa = Cc = \frac{9,48}{2} = 4,74$ mm. et

$aB = Bc = 75 - 4,74 = 70,26$ mm.

$pq = Ap\ tg\ qAp = 9,48\ tg\ 70° = 26,05$ mm.

Si le dessin linéaire se trouve à une distance de 300 mm. du point oculaire O (fig. 21) [1]), les points a et c se voient dans les directions qui font avec la ligne visuelle OB un angle α tel que

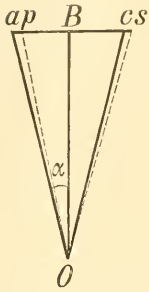


Fig. 21.

$$tg\,\alpha = \frac{a\,B}{OB} = \frac{70{,}26}{300},\ \alpha = 13°11'.$$

Le point O est un peu plus rapproché de p que de s. Nous faisons toutefois une erreur que nous pouvons complètement négliger, quand nous remplaçons Op et Os par la valeur moyenne $Oa = Oc = \frac{OB}{\cos\alpha}$.

Soit g l'angle sous lequel pq est vu du point oculaire O; alors on a $tg\,g = \frac{pq\cos\alpha}{OB}$ et $g = 4°50'$.

On peut donc déduire par le calcul de la valeur de l'illusion optique qu'en un point du champ visuel, éloigné de 13°11′ du point fixé, deux points se laissent encore distinguer l'un de l'autre quand on les voit sous une angle $g = 4°50'$.

Le même calcul peut être appliqué à quelques observations de M. Heymans. Cet auteur mesura la valeur de l'illusion optique, provoquée par une figure de Müller-Lyer, dont l'angle avait une valeur de 70°, tandis que la longueur des branches variait entre 10 et 90 mm. La droite de comparaison constante avait une longueur de 75 mm. Nous admettons comme mesure de l'illusion 8,59 mm., moyenne de huit séries de mensurations, sur des figures où la longueur des branches est de 30 mm. et davantage [2]). D'où l'on peut déduire, de la même manière que je l'ai fait pour mes propres observations, la valeur limite de l'angle de vision G_1:

$$G_1 = 4°22'45''.$$

Or ici l'angle que fait la ligne visuelle avec le sens de l'observation $\alpha_1 = 13°15'45''$. Pour un angle $\alpha = 13°11'$, on a

$$g_1 = G_1\,\frac{\alpha}{\alpha_1} = 4°21'.$$

---

[1]) En général on observe des deux yeux à la fois. On entend par point oculaire O le milieu entre les deux yeux.

[2]) l. c. p. 229, tableau 4 et p. 230, tableau 6.

D'après une autre série de mesures de M. Heymans, l'illusion optique provoquée par une figure de Müller-Lyer, dont l'angle est de 50°, a une valeur de 14,3 mm. [1]). D'où l'on tire, par la même méthode que précédemment, pour la valeur de l'angle visuel, $G_2 = 3°10'17''$. Cest l'angle sous lequel on distingue l'un de l'autre deux points voisins, quand la direction d'observation fait avec la ligne de vision un angle $z_2 = 12°44'37''$. Pour une distance $z = 13°11'$ l'angle limite est donc $g_2 = G_2 \frac{z}{z_2} = 3°17'$

APPENDICE II.

Calcul de la valeur limite de première et deuxième espèce.

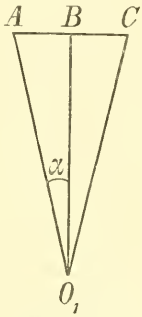


Fig. 22.

Dans la fig. 22, AB représente la droite de comparaison constante du diagramme de Müller-Lyer. $AB = 75$ mm.

Le point oculaire O_1 est placé de telle manière que $O_1B \perp AB$ et que l'angle $AO_1B = z = 13°11'$. Ceci détermine la longueur de $O_1B = \frac{AB}{tg\, z} = 320{,}24$ mm.

$$\text{et } O_1A = \frac{O_1B}{\cos z}.$$

A une distance z du point de fixation l'angle visuel

g, d'après mes observations propres, $= 4°50'$

g_1, „ les observ. de M. Heymans (angle de la figure $= 70°$) $= 4°21'$

g_2, „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ $= 50°$) $= 3°17'$

d'où résulte pour g une valeur moyenne $= 4°9'$.

Dans la fig. 15 p. 120, $kA = O_1A\, tg\, g = \frac{O_1B\, tg\, g}{\cos z} = 23{,}86$ mm.

---

[1]) Nous prenons 14,3 mm. pour base de notre calcul, attendu que ce chiffre est le résultat d'une série de mesures, effectuées par les yeux les plus inexercés. Ceci permet de comparer d'autant mieux ces résultats avec les nôtres. Voir aussi le tableau 1 du présent travail.

APPENDICE III.

Réduction des résultats des mesures directes de l'acuité de la vision périphérique.

Afin de rendre possible un parallèle entre les mesures directes des divers auteurs et celles que j'ai obtenues ci-dessus par le calcul, nous aurons à opérer certaines réductions sur les données numériques dont nous disposons.

En premier lieu, il nous faudra tenir compte des différentes méthodes appliquées, et qui reviennent

1°. à employer les lettres ou les figures de M. Snellen.

2°. à se servir soit d'un réseau soit de raies ou surfaces permettant d'apprécier encore tout juste une alternance régulière de noir et de blanc.

On a certaines difficultés à comparer directement les résultats de ces diverses méthodes. Dans les expériences au moyen de lettres, le sujet influe beaucoup sur le résultat en devinant les lettres mal visibles, et, comme l'a montré M. Wertheim [1]), dans celles au moyen de

Tableau 8.

Nom de l'observateur.	Distance en mètres à laquelle les lettres sont distinguées $D = 6$. (A)	Distance en mètres à laquelle le réseau I est distingué. (B)	Distance en mètres à laquelle le réseau II est distingué.	Distance en mètres à laquelle le réseau III est distingué.	Rapport des valeurs des collonnes 2 et 3. $\frac{A}{B}$
v.d.W.	8,6	6,5	7,6	8,0	1,322
W. E.	6,8	5,5	6,25	6,5	1,236
v. H.	9,8	6,25	7,25	8,0	1,57
Bl.	9,5	5,1	6,0	7,0	1,86

[1]) l. c. p. 181.

réseaux la mesure de l'acuité visuelle donne des résultats très différents suivant les dimensions de la surface treillissée. On a d'ailleurs plus de peine à distinguer des raies noires minces séparées par de larges espaces que des raies de même épaisseur que les intervalles; c'est ce que j'ai pu montrer dans des recherches expresses faites au moyen de trois réseaux différents.

Le réseau I se composait de six raies noires parallèles sur papier blanc, larges de 0,2 mm., longues de 15 mm.; la distance entre deux raies plus une épaisseur de raie était de 3 mm. Les réseaux II et III avaient à peu près les mêmes dimensions que le réseau I et se composaient d'un même nombre de raies, mais l'épaisseur de ces dernières était respectivement de 0,5 et 1,5 mm. La distance entre deux raies augmentée d'une épaisseur de raie était ici aussi de 3 mm. Dans le réseau III l'intervalle entre deux raies voisines était de même épaisseur que la raie. Les résultats des observations sont rassemblés dans le tableau 8.

Les anomalies de réfraction des personnes examinées, l'astigmatisme entre autres, ont été préalablement corrigés. Cependant la correction ne peut jamais être complètement opérée, de telle sorte qu'il devra subsister toujours un léger degré d'astigmatisme qui influera sur nos résultats. Dans la deuxième colonne de notre tableau on trouve inscrites les distances auxquelles les mêmes personnes ont pu distinguer dans des conditions identiques les lettres de Snellen ($D = 6$ m.). Les rapports des distances, auxquels ont été distingués le réseau I et les lettres sont donnés dans la dernière colonne. La valeur moyenne de ces rapports est 1,497. Avec une acuité visuelle normale, les lettres seraient reconnues à une distance de 6 m., et par suite le réseau I en moyenne à 4 m., ce qui fait apercevoir deux raies séparées par un intervalle de 3 mm. sous un angle de 2′34″,5. Pour la facilité cette valeur peut être arrondie à 2′,5, c'est à dire exactement la moitié de l'angle sous lequel avec $V = 1$ les lettres peuvent être distinguées.

J'ai calculé en particulier l'angle visuel pour la distance des raies du réseau I, V étant 1. En effet, des trois réseaux employés, c'est à coup sûr celui-ci qui, pour l'épaisseur des raies relativement aux intervalles, peut être le mieux comparé avec un dessin linéaire sur papier, comme p. ex. une figure de Müller-Lyer. En me basant sur les résultats donnés ci-dessus, et sur le rapport dont il a déjà été question entre l'acuité de la vision périphérique et la distance au point de fixation, j'ai, dans la réduction des résultats des divers auteurs, observé les règles suivantes:

1. Quand on donne directement l'angle visuel sous lequel dans la vision indirecte deux points voisins ne se confondent pas encore, c'est cette donnée que je prends pour base du calcul;

2°. Si l'auteur donne l'angle sous lequel des lettres se laissent encore distinguer, j'admets que deux points voisins ne se confondront pas sous un angle moitié moindre;

3°. Si les données n'ont pas rapport à une distance de 13°11′ du point de fixation, je prends pour base du calcul la distance la plus proche à laquelle une observation est mentionnée. Je calcule d'après cela l'acuité visuelle pour une distance de 13°11′, en admettant que cette acuité augmente en raison inverse de la distance au point de fixation;

4°. Si l'acuité de la vision périphérique est exprimée en fractions de l'acuité visuelle centrale, je pose ce dernier $V = 1$. Cela veut dire que deux points ou traits voisins d'un dessin linéaire se distinguent encore tout juste l'un de l'autre quand on les observe sans un angle visuel de 2′30″.

Dans les formules suivantes, nous nommons $x = 13°11'$ la distance du point de fixation pour laquelle il s'agit de calculer l'acuité visuelle v, x_1 la distance du point de fixation pour laquelle a été mesurée l'acuité visuelle v_1. g représente l'angle sous lequel deux points voisins ou deux droites peuvent être encore distingués l'un de l'autre, à une distance x du point de fixation; G l'angle sous lequel on distingue, à la même distance, des lettres ou des chiffres; g_1 et G_1 ont relativement à x_1 la même signification que g et G relativement à x.

$$g_1 = \tfrac{1}{2}\, G_1 \text{ et } g = \tfrac{1}{2}\, G = g_1 \times \frac{x}{x_1}.$$

Aubert, l. c. p. 239, tabl. 37, feuille 1.

$$x_1 = \frac{27°2'}{2},\ G_1 = 3°42'$$

$$\text{donc } g = 1°48'.$$

Volkmann voir Aubert, l. c. p. 237.

$$x_1 = 8°,\quad g_1 = 3°46'$$

$$\text{donc } g = 6°12'.$$

Hueck voir Aubert, l. c. p. 237.

$$x_1 = 14°,\ g_1 = 14'55''$$

$$\text{donc } g = 14'2''.$$

DOBROWOLSKY et GAINE, l. c. p. 416.

I pour $x = 13°11'$, $v = \pm \frac{1}{20}$, d'où $g = 0°50'$
II „ $x = 13°11'$, $v = \pm \frac{1}{70}$, „ $g = 2°55'$.

SCHADOW, *Pflüger's Arch.*, Bd. 19, p. 456.

pour $x_1 = 15°$, v_1 oscille entre $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{20}$
d'où g_1 entre $0°12'30''$ et $0°50'$
et g „ $0°11'$ „ $0°44'$.

KÖNIGSHOFER, voir SCHADOW, l. c. p. 451.

pour $x_1 = 15°$, v_1 oscille entre $\frac{1}{50}$ et $\frac{1}{100}$.
d'où g_1 entre $2°5'$ et $4°10'$
et g entre $1°50'$ et $3°40'$.

DOR, voir SCHADOW, l. c. p. 451.

pour $x_1 = 15°$, $v_1 = \frac{1}{30}$
d'où $g_1 = 1°15'$
et $g = 1°6'$.

WERTHEIM, l. c. p. 182.

pour $x_1 = 15°$, v_1, dans le sens médial $= 0{,}143$
„ „ „ ascendant $= 0{,}095$
„ „ „ descendant $= 0{,}093$.
en moyenne $0{,}11$
d'où $g_1 = 0°22'44''$
et $g = 0°20'$.

DE L'ÉQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES DE TROIS CONSTITUANTS, AVEC DEUX PHASES LIQUIDES POSSIBLES

III. Deux phases solides (deux constituants) [1])

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

A. Introduction.

Dans mes deux travaux précédents, j'ai traité des équilibres dans les systèmes de trois constituants, avec deux phases liquides possibles. Cependant, je me suis borné jusqu'ici, dans mes déductions théoriques, au cas où il n'y a qu'une seule phase solide, et que celle-ci est un des constituants; parmi les exemples expérimentaux, j'ai, il est vrai, déjà parlé de quelques isothermes caractérisées par deux phases solides. Dans cette troisième note, j'étendrai les déductions théoriques au cas où il apparaît deux phases solides, dont chacune est un constituant.

Quant à la surface potentielle, nous conserverons ici encore toutes les conditions que nous avons supposées antérieurement, comme p. ex. que le pli est fermé et ne s'étend pas jusque dans les plans limites.

Si nous supprimons cette dernière condition, nous pourrons, ainsi que je l'ai montré, très aisément déduire les cas particuliers, où la courbe binodale se termine aux côtés du triangle.

---

[1]) Voir *Arch. Néerl.* 2e série. T. I. pp, 411 ssv.; et ci-dessus, pp. 21 ssv.

B. Equilibres accompagnés de deux phases solides.

Ainsi que je l'ai montré dans les travaux précédents, l'isotherme, dans le cas où il ne peut prendre naissance qu'une phase solide unique, A p. ex., s'obtient comme suit.

Sur une perpendiculaire élevée au point A du triangle ABC on prend un point P tel que AP soit égal au potentiel thermodynamique de la phase solide. Les phases liquides susceptibles d'être en équilibre avec la phase solide A, sont représentées par la projection horizontale de la courbe de contact du cône tangent à la surface potentielle, dont le sommet est en P. Dans ce qui suit, je désignerai ce cône par „cône P" et de même sa courbe de contact et la projection de cette dernière par „courbe P".

S'il y a encore une deuxième phase solide possible, p. ex. le constituant C, nous pouvons d'une manière analogue obtenir les solutions susceptibles d'être en équilibre avec cette phase solide. On prendra p. ex. sur une perpendiculaire élevée au point C sur le triangle ABC un point Q, tel que CQ soit égal au potentiel thermodynamique de la phase solide C. Puis on fera passer par ce point Q un cône, le „cône Q", dont le sommet est en Q et qui est tangent à la surface potentielle. La projection horizontale de la courbe de contact, c'est à dire la „courbe Q", indique la composition des phases liquides susceptibles d'être en équilibre avec la phase solide C. Pour obtenir les isothermes, quand il y a deux phases solides A et C, il faudra donc considérer deux cônes, savoir les cônes P et Q, et deux courbes P et Q.

La courbe P donne toutes les solutions qui peuvent être en équilibre avec A solide, la courbe Q toutes les solutions, qui peuvent être en équilibre avec C solide.

Les considérations suivantes montreront jusqu'à quel point ces solutions peuvent être instables.

En général, les courbes P et Q peuvent se couper. Un point d'intersection de cette espèce représente une solution en équilibre à la fois avec les deux phases solides A et C.

Les points d'intersection des deux courbes P et Q s'obtiennent de la manière suivante. On mène à la surface potentielle un plan tangent renfermant les deux points P et Q, et que nous nommerons dans la suite plan tangent PQ. La projection horizontale du point de contact de ce plan PQ correspond au point d'intersection des deux cour-

bes P et Q. Comme d'une manière générale il y a divers plans tangents PQ possibles à la surface potentielle, quand celle-ci renferme un pli, les courbes P et Q pourront se couper en plus d'un point.

Considérons à présent le cas simple indiqué par la fig. 1. Pour nous faire une idée du cône P, nous considérerons son intersection avec le plan vertical BC. Ce plan est rabattu (fig. 1) dans le plan horizontal autour de la droite BC; de même le plan vertical AB et son intersection avec le cône sont rabattus autour de la droite AB.

Comme le cas le plus simple, nous pourrons obtenir pour le cône P une courbe d'intersection telle que celle représentée dans la figure par pr_1p. Supposons que CQ soit égal au potentiel thermodynamique de la phase solide C, et menons par le point Q la tangente Qr_1s_1 à la courbe pr_1p. La droite Qs_1 doit être à présent considérée comme l'intersection d'un plan tangent PQ avec le plan vertical BC. Soit aa_1 la courbe P, c'est-à-dire la projection horizontale de la courbe de contact du cône P avec la surface potentielle. C'est sur cette courbe aa_1 qu'est située la projection du point où le plan tangent PQ rencontre la surface potentielle. Pour obtenir ce point nous menons de r_1 la droite r_1r_3 perpendiculairement à BC, et nous joignons A et r_3. La droite Ar_3 est la projection de la génératrice, suivant laquelle le plan tangent PQ rencontre le cône P, de manière que r est la projection du point de contact.

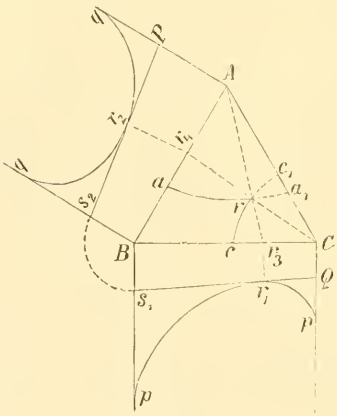


Fig. 1.

Il nous faut à présent mener encore la courbe Q, c'est-à-dire la projection de la courbe de contact du cône Q et de la surface potentielle; la courbe Q ne peut couper la courbe P, c'est-à-dire aa_1, qu'en un seul point, le point r.

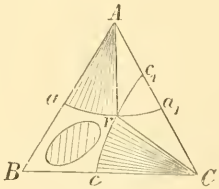


Fig. 2.

Les formes possibles de cette courbe Q s'obtiennent comme suit. L'intersection du plan tangent PQ avec le plan vertical AB est représentée dans la fig. 1 par la droite Pr_2s_2, dans laquelle AP est égal au potentiel thermodynamique de la phase solide A, et $Bs_2 = Bs_1$.

La courbe d'intersection du cône Q avec le plan vertical AB doit

donc toucher la droite Ps_2 en un point r_2, qui s'obtient, comme on le verra sans peine, en menant du point C par le point r la droite Crr_4 et élevant au point r_4 sur AB une perpendiculaire qui coupe Ps_2 en r_2.

Pour la courbe d'intersection du cône Q avec le plan vertical AB nous avons donc la condition qu'elle doit toucher la droite Ps_2 en r_2. Il n'y a pas plus d'une tangente possible du point P aux courbes d'intersection, attendu que nous n'avons admis qu'un seul plan tangent PQ, et qu'à celui-ci ne correspond qu'un seule tangente dans chacun des deux plans AB et BC.

Dans la fig. 1 la courbe qr_2q suffit à ces deux conditions. De cette forme du cône Q il résulte, comme nous l'avons vu dans les notes précidentes, que la projection de sa courbe de contact, c'est-à-dire la courbe Q, doit avoir une forme telle que celle représentée dans la figure par crc_1.

Nous obtenons donc ainsi l'isotherme de la fig. 2, dans laquelle ar indique les solutions capables d'être en équilibre avec A solide, et cr celles capables d'être en équilibre avec C solide. Le point r indique la composition de la solution en équilibre avec A et C solides. Les solutions ra_1 et rc_1, de même que les autres comprises dans l'intérieur du triangle ACr sont moins stables, et se décomposent en A et C solides, en donnant en même temps une solution r.

On doit encore se demander où est située la courbe binodale, quand il y en a une. Je l'ai représentée dans la fig. 2 dans l'espace $arcB$; d'une manière générale il n'y a à remplir que cette seule condition, qu'elle ne coupe ni la courbe aa_1 ni la courbe cc_1. Cette condition résulte de ce que, en vertu des hypothèses, les deux cônes sont complètement convexes vers le bas.

La forme du cône P une fois admise, nous avons supposé pour le cône Q une courbe d'intersection telle que la montre la fig. 1, savoir qr_2q; toutefois il y a encore bien d'autres cas possibles.

A cet effet, considérons la fig. 3, dans laquelle pr_1p représente la courbe d'intersection du cône P, ara_1 la courbe P et r la projection du point de contact du plan tangent PQ. La courbe d'intersection du cône Q, qui doit toucher la droite Ps_2 en r_2, est donnée par la courbe qr_2q, qui a maintenant une tout autre forme que dans la fig. 1. Comme nous admettons maintenant un plan tangent PQ, la position de cette courbe doit être telle que par le point P il n'y a qu'une seule tangente possible à la courbe.

Projetons à présent la courbe de contact du cône Q, la courbe binodale de la surface potentielle et le triangle du plan bitangent, possible ici puisqu'on peut mener à la courbe qr_2q une bitangente L_1M_1. Nous obtiendrons, comme il a été exposé dans les notes précédentes, la courbe $cLMrc_1$, la courbe binodale MbL et le triangle CML.

L'isotherme obtenue a été représentée une seconde fois dans la fig. 4; les parties moins stables sont dessinées en pointillé.

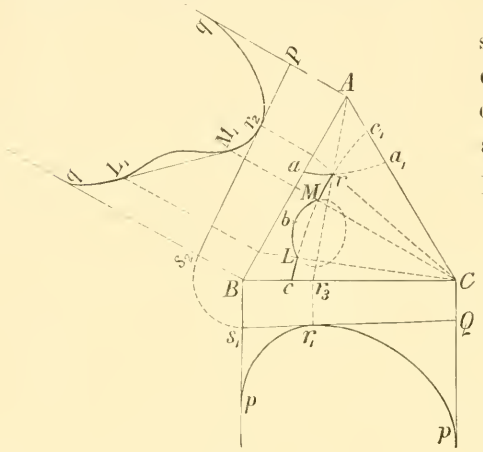


Fig. 3.

La courbe ar exprime les solutions qui peuvent être en équilibre avec A solide; rM et Lc celles qui peuvent l'être avec C solide. A chaque point de la portion bM de

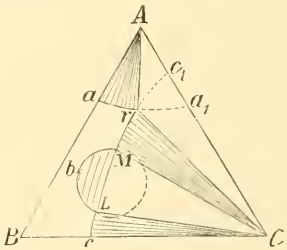


Fig 4.

la courbe binodale correspond un point conjugué sur la portion bL.

L'isotherme renferme deux triangles, savoir ArC et CLM. Les sommets de chaque triangle expriment les trois phases capables d'être en équilibre entre elles; le triangle ACr donne l'équilibre entre deux phases solides et une phase liquide, savoir r; le triangle CLM entre une phase solide et deux phases liquides, savoir C solide et les deux solutions L et M.

Quant à la portion stable de l'isotherme de la fig. 4, j'ai pu en réaliser un cas particulier dans le système eau, chlorure de sodium et succinonitrile. La courbe binodale MbL s'y termine en deux points sur le côté BC du triangle.

Dans les deux cas précédents, représentés par les figures 1 et 3, nous avons toujours admis pour la courbe d'intersection du cône P avec le plan vertical BC une courbe complètement convexe vers le bas. Comme courbe d'intersection du cône Q avec le plan vertical AB nous avons

pris les figures 1 et 3; il est toutefois facile de voir que bien d'autres courbes d'intersection sont encore possibles, qui toutes peuvent suffire aux deux conditions, qu'elles rencontrent la droite Ps_2 en r_2 et qu'on ne peut y mener qu'une seule tangente par le point P.

Admettons à présent, comme courbe d'intersection du cône P avec le plan vertical BC une courbe telle que $pr_1\ P$ fig. 5, et supposons que de Q on ne puisse mener qu'une seule tangente. Soit ara_1 la courbe P et r la projection du point de contact du plan tangent PQ. Comme il y a une bitangente $R_1 S_1$, possible à la courbe d'intersection $pr_1\ p$, nous obtenons sur la courbe aa_1 les deux points R et S de la courbe binodale. Il y a de nouveau beaucoup de courbes qui peuvent figurer l'intersection du cône Q avec le plan vertical AB; je me bornerai toutefois à citer celle qui se trouve représentée fig. 5, et à laquelle on peut mener une bitangente $L_1\ M_1$.

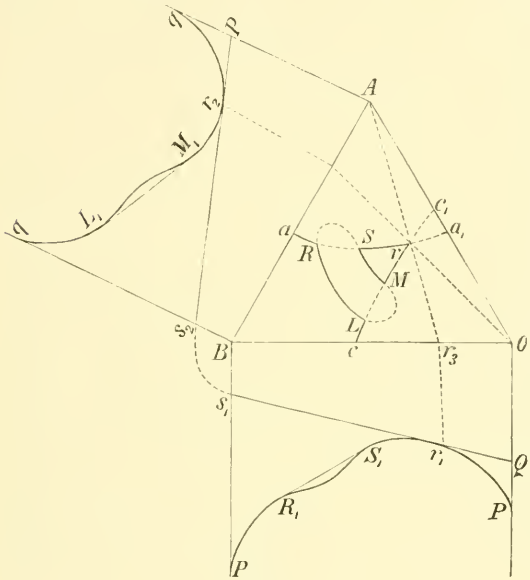


Fig. 5

Projetons de nouveau le tout sur le plan horizontal ABC; nous obtenons la courbe crc_1, et sur cette courbe les deux points conjugués L et M de la courbe binodale. Nous obtenons donc une isotherme telle que celle de la fig. 6, dans laquelle les portions instables sont en pointillé. Dans cette isotherme se réalisent trois équilibres complets, savoir :

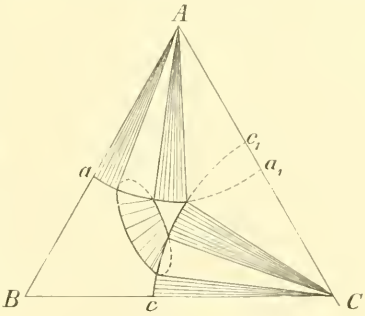


Fig. 6.

1. les deux phases solides A et C en présence d'une phase liquide;

2. A solide en présence de deux phases liquides;
3. C solide avec deux phases liquides.

Dans les trois cas précédents, représentés par les figures 1, 3 et 5, nous n'avons encore admis que deux formes différentes pour l'intersection du cône P avec le plan vertical AC. En général cependant, on peut lui donner toutes les formes que j'ai trouvées dans mes travaux précédents, et l'on peut combiner chacune de celles-ci avec les formes possibles de l'intersection du cône Q avec le plan vertical AB. Il y a moyen d'obtenir ainsi beaucoup d'autres isothermes encore, mais je puis laisser ce soin au lecteur.

Dans tous les cas précédents, j'ai admis qu'il n'y a qu'un seul plan de contact PQ; je considérerai maintenant encore quelques cas, où plusieurs de ces plans sont possibles.

A cet effet, considérons d'abord la fig. 7. La courbe d'intersection du cône P avec le plan vertical BC a de nouveau une forme telle que la montre la fig. 5; cependant, dans la fig. 7, le point Q est situé de telle manière que l'on peut y mener trois tangentes, représentées dans la figure par Qx_1, Qy_1 et Qz_1. La projection de la courbe de contact du cône P est indiquée dans la figure par aa_1. De la même manière que dans les cas précédents, on trouvera les trois projections x, y et z des points de contact des trois plans tangents PQ. Je distinguerai ces trois plans dans la suite par $(PQ)_x$, $(PQ)_y$ et $(PQ)_z$. Cherchons à présent l'intersection du cône Q avec le plan vertical AB. On peut, de la même manière que dans les cas précédents, trouver l'intersection du plan $(PQ)_x$ avec le plan vertical AB, attendu que son intersection avec le plan vertical BC est connue (notamment Qx_1). Soit Px_2 cette intersection cherchée, et soient de même Py_2 et Pz_2 celles des plans tangents $(PQ)_y$ et $(PQ)_z$.

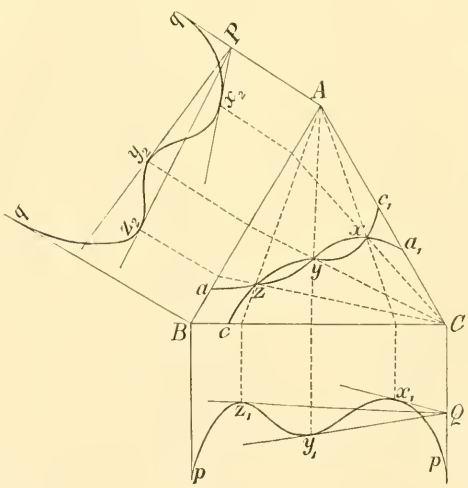


Fig. 7.

La courbe d'intersection du cône Q doit donc toucher les trois droites Px_2, Py_2 et Pz_2 aux points x_2, y_2 et z_2, que l'on peut trouver, par le même procédé que précédemment, au moyen des points x, y et z.

Il est facile de voir qu'il y a beaucoup de courbes satisfaisant à ces conditions; j'ai dessiné dans la fig. 7 une de ces courbes, et une autre dans la fig. 9; mais ici, pour simplifier, j'ai supprimé l'intersection du cône P avec le plan vertical BC.

Commençons par considérer la fig. 7; la projection de la courbe de contact du cône Q est représentée dans la figure par la courbe cc_1, qui doit couper le courbe aa_1 aux points x, y et z. La projection de la courbe binodale n'est pas dessinée dans la fig. 7, mais dans la fig. 8 l'isotherme est représentée en son entier. La fig. 7 montre que la courbe binodale doit avoir bien réellement la position que nous lui avons donnée. En effet, l'intersection du cône P permet de voir que la courbe binodale doit couper la courbe aa_1 en deux points, situés l'un entre a et z, l'autre entre x et y. De l'intersection du cône Q on déduit que la courbe binodale coupe la courbe cc_1 en deux points, situés l'un entre c et z et l'autre entre x et y.

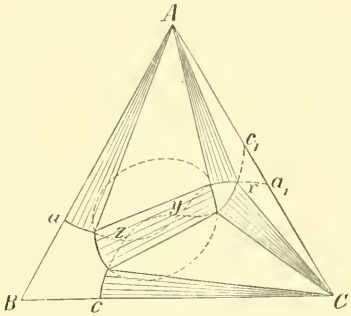


Fig. 8.

Comparons à présent l'isotherme de la fig. 8 à celle de la fig. 6. Les portions stables des deux isothermes sont complètement identiques; mais les portions instables se distinguent par un caractère très important. On voit en effet que dans la fig. 8 les trois solutions x, y et z peuvent être en équilibre avec A et C solides. Une seule de ces solutions, savoir x, peut être en équilibre stable avec ces deux mêmes constituants à l'état solide. Il n'en est pas de même des deux autres z

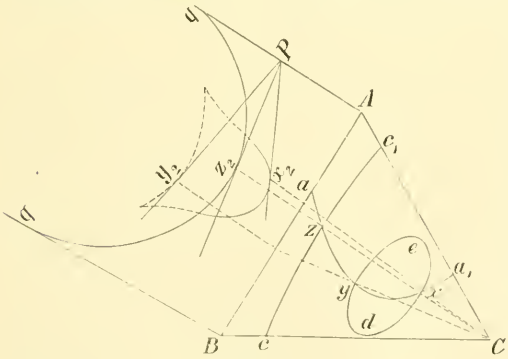


Fig. 9.

et y, attendu que chacune de ces deux solutions se sépare en deux couches liquides.

Un système formé de A et C solides en présence de solution z passera à l'état d'un des équilibres stables suivants:

1. deux phases liquides;
2. deux phases liquides avec A solide;
3. deux phases liquides avec C solide;
4. une phase liquide avec A solide;
5. une phase liquide avec C solide;
6. une phase liquide avec A et C solides;
7. une solution homogène.

La nature de l'équilibre qui prendra naissance dépend des rapports de mélange dans lesquels les trois phases sont en présence.

Dans un travail expérimental ultérieur, je donnerai des exemples d'isothermes de cette nature.

Considérons à présent la fig. 9. La courbe d'intersection du cône P avec le plan vertical BC n'a pas été figurée, parce que nous lui avons donné par hypothèse la même forme que dans la fig. 7. Dans la fig. 9 la courbe d'intersection du cône Q a une tout autre forme que dans la fig. 7, mais on voit cependant qu'elle suffit à la condition que les trois droites Px_2, Py_2 et Pz_2y soient tangentes en les points x_2, y_2 et z_2.

La projection de la courbe de contact du cône P est représentée de nouveau par aa_1, celle de la courbe de contact du cône Q se composera de trois parties, passant respectivement par x, y et z.

Comme le cône Q est formé de trois portions, on se demandera laquelle des courbes d'intersection est respectivement de première, deuxième et troisième espèce. Pour résoudre cette question on réfléchira que, d'après mes notes précédentes, des trois projections des courbes de contact, celle des courbes de première espèce est toujours la plus rapprochée du point C, tandis que celle des courbes de troisième espèce en est le plus éloignée. Par le point x doit donc passer une courbe de première, par le point y une courbe de deuxième et par le point z une courbe de troisième espèce. D'où il résulte que des trois courbes d'intersection du cône Q, celle sur laquelle est situé le point x_2 est de première espèce, celle sur laquelle se trouve le point y_2 de deuxième et la courbe qz_2q de troisième espèce. La projection de la courbe de contact de troi-

sième espèce aura donc une position telle que le montre la fig. cze_1; celles de deuxième et de première espèce sont figurées respectivement par *dye* et *dxe*.

Quant à la courbe de contact aa_1 du cône P, on ne peut en dire sans plus ample examen si elle est de première ou troisième espèce; je la dirai cependant de première espèce. Par le point x passent donc deux courbes de contact de première, par z une courbe de première et une de troisième, par y une de deuxième et une de première espèce. On pourrait être tenté de croire que c'est chose impossible de mener par un point une courbe de contact de première et une autre de deuxième espèce, mais cependant il en est ainsi. Si le point y est situé sur une courbe de deuxième espèce, il doit être situé aussi dans l'intérieur de la courbe spinodale. Or j'ai fait voir antérieurement qu'une courbe de première espèce peut également se trouver comprise dans la courbe spinodale, de telle sorte que deux courbes, l'une de première, l'autre de deuxième espèce peuvent réellement se couper au point y.

Considérons les portions des cônes P et Q qui se touchent en y. Le cône P (de première ou de deuxième espèce) est, intérieurement à la courbe spinodale, et par suite aussi au point y, concave vers le bas; le cône Q de deuxième espèce, comme on peut d'ailleurs le déduire d'une courbe d'intersection, est convexe vers le bas. En y viennent donc se toucher deux cônes, dont l'un est convexe vers le bas, et l'autre concave.

Il peut toutefois arriver aussi que les deux cônes qui se touchent en un point intérieur à la courbe spinodale soient concaves vers le bas. Tel est p. ex. le cas pour le point y fig. 7; là le point y est le point d'intersection de deux courbes de contact de première ou de troisième espèce *dans l'intérieur* de la courbe spinodale, si bien que les cônes P et Q sont tous les deux concaves. Les deux cônes peuvent, en un point de contact intérieur à la courbe spinodale, aussi être convexes, comme on s'en aperçoit sans peine. Cela arrivera quand ils sont l'un et l'autre de deuxième espèce. Comme pour des points extérieurs à la courbe spinodale les cônes sont toujours convexes, ils le seront évidemment aussi en leur point de contact commun.

Si donc deux cônes se touchent *a*) en un point extérieur à la courbe spinodale, *b*) en un point intérieur à cette courbe, ils seront dans le premier cas convexes l'une et l'autre, dans le second cas ou bien convexes tous les deux ou concaves tous les deux, ou enfin l'un convexe et l'autre concave.

Cela se déduira aussi au moyen de la formule que M. LORENTZ a eu la bonté de me communiquer à propos d'un de mes travaux précédents [1]). Cette formule était:

$$\zeta_m' = \frac{a^2}{2r}(rt - s^2)\,\Phi^2.$$

Quand ζ_m' est positif, le cône est convexe vers le bas (dans le voisinage du point de contact); si au contraire ζ_m' est négatif, il est concave vers le bas.

Figurons-nous à présent un plan tangent PQ dont le point de contact est M; et considérons d'abord le cône P. La valeur de r est déterminée par la forme de la courbe d'intersection de la surface potentielle avec un plan renfermant la génératrice MP et perpendiculaire au plan PQ. La valeur de r pour le cône Q peut être déterminée d'une manière analogue; il suffit de remplacer la génératrice MP par MQ.

Soit à présent M un point situé en dehors de la courbe spinodale; alors $rt - s^2$ est positif. Comme la surface potentielle est, à l'extérieur de cette même courbe, convexe-convexe vers le bas, r est également positif pour les deux cônes, de telle sorte que ζ_m' est positif et que les deux cônes sont donc convexes.

Si d'autre part M est un point intérieur à la courbe spinodale, $rt - s^2$ est négatif. Mais comme la surface potentielle, dans l'intérieur de la courbe spinodale, est convexe-concave, il est facile de voir que la valeur de r peut être positive ou négative pour les deux cônes, ou bien positive pour l'un et négative pour l'autre. Dans le voisinage du point de contact les deux cônes seront donc concaves ou convexes, ou bien l'un sera concave et l'autre convexe. Revenons à présent à la fig. 9; nous avons déjà obtenu les projections des courbes de contact et devons encore trouver celle de la courbe binodale. L'intersection du cône P (fig. 7) permet de reconnaître sans peine que sur la courbe aa_1 doit être situé entre x et y un point de la courbe binodale, et un autre entre a et z.

Ainsi que nous l'avons vu à propos des travaux antérieurs, on déduit de l'intersection du cône Q que par le point Q passent deux plans bitangents, dont les triangles doivent se regarder par leurs côtés courts [2])

---

[1]) Voir *Arch. Néerl.* 2e série, T. I, p. 443.

[2]) *Arch. Néerl.*, 2e série, T. I, p. 439.

Dans la fig. 10, l'isotherme a été dessinée en son entier, les portions instables en pointillé. On voit que les portions stables des isothermes des figs. 10, 8 et 6 sont analogues, mais que les portions instables sont complètement différentes. D'où l'on conclura qu'il sera en général très difficile de déterminer la forme de la surface potentielle, quand on ne connaît d'une isotherme que les équilibres stables; et cependant c'est d'ordinaire ce qui est seul possible.

Dans la fig. 11 j'ai encore laissé de côté l'intersection du cône P avec le plan vertical BC, parce que j'ai admis pour elle la même forme que dans la fig. 7. La courbe d'intersection du cône Q avec le plan vertical AB est la même que dans la fig. 9; cependant il y a une grande différence entre les deux figures au point de vue de la position des trois tangentes. Dans la fig. 9 la courbe d'intersection qq touche la tangente Pz_2, dans la fig. 11 elle touche la tangente Px_2. D'où l'on peut déduire, de la même manière que dans la fig. 9, que la courbe qq doit être une courbe d'intersection de première espèce; la courbe qui touche la droite Py_2 une courbe de deuxième et celle à laquelle est tangente la droite Pz_2 une courbe de troisième espèce. On voit donc que les mêmes courbes d'intersection qui, dans la fig. 9, sont de première et troisième espèce, sont devenues de troisième et première espèce respectivement dans la fig. 11. D'où il résulte en outre que la projection de la courbe de contact du cône Q doit, dans les deux figures, changer complètement de caractère; dans la fig. 11 la projection de la courbe de première espèce est représentée

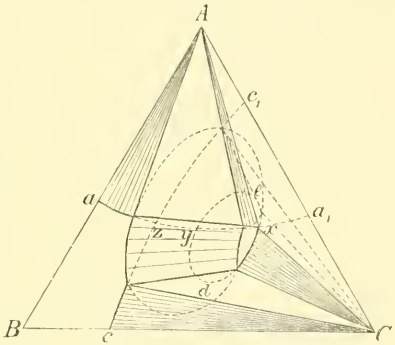


Fig. 10.

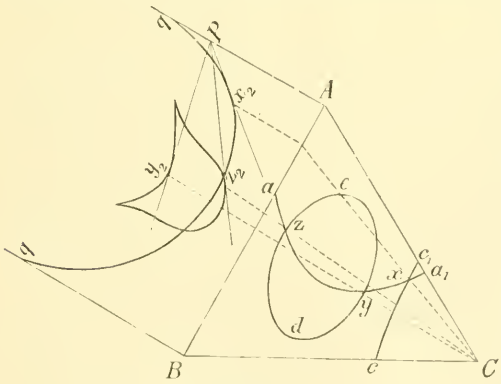


Fig. 11.

par cc', celle de deuxième espèce par dye et celle de troisième espèce par dze.

Il nous reste encore à déterminer la projection de la courbe binodale. La courbe d'intersection du cône P montre de nouveau que sur la courbe aa_1 sont situés deux points conjugués de la courbe binodale, l'un entre a et z (voir aussi fig. 12), l'autre entre x et y. La courbe d'intersection du cône Q permet de reconnaître sans peine qu'ici encore deux plans bitangents sont possibles et que, à l'inverse de plus haut, les deux triangles doivent ici se regarder par leurs longs côtés.

L'isotherme complète que l'on obtient ainsi est représentée dans la fig. 12; les portions instables en pointillé. Dans cette isotherme on distingue (quant aux équilibres stables) quatre triangles. L'un exprime l'équilibre entre deux phases solides A et C et une phase liquide x; un second l'équilibre entre A solide et deux phasesliquides; les deux derniers expriment chacun un équilibre entre C solide et deux phases liquides.

Dans les isothermes des figs. 8, 10 et 12 nous observons trois plans tangents PQ, savoir $(PQ)_x$, $(PQ)_y$ et $(PQ)_z$. On doit se demander si toujours, comme dans les isothermes décrites jusqu'ici, il n'y a qu'un seul des points de contact qui soit situé en dehors de la courbe binodale. On se convaincra sans peine qu'il en est réellement ainsi. Prenons p. ex. deux plans tangents $(PQ)_x$ et $(PQ)_y$, avec les points de contact x et y, et admettons que $(PQ)_x$ soit situé le plus bas. Le point x est donc situé au-dessous du plan tangent $(PQ)_y$, et ce plan doit couper la surface potentielle. Comme $(PQ)_y$ coupe cette surface, le point de contact y doit être compris dans l'intérieur de la courbe binodale, et il n'y a par conséquent qu'un seul plan tangent PQ, dont le point de contact soit situé en dehors de la courbe binodale. Ceci permet de conclure encore que c'est toujours le plan tangent PQ le plus bas qui remplira cette condition, ce que montrent aussi les figs. 7, 9 et 11. Des différentes solutions qui peuvent être en équilibre avec A et C solides, il n'y en a qu'une seule qui soit stable, celle extérieure à

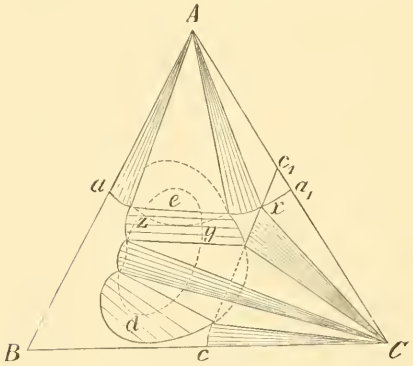


Fig. 12.

la courbe binodale; les autres sont toujours instables, attendu qu'elles sont intérieures à cette courbe.

Il peut aussi se faire qu'un des plans tangents PQ devienne bitangent, comme le montrent les figs. 13 et 14. Commençons par la fig. 14, dans laquelle $ALL'C$ représente ce plan et $LrsL'$ la courbe binodale. J'ai, dans cette figure, arrêté la courbe aux points r et s sur le côté BC, attendu qu'une isotherme pareille prend naissance dans le système eau, $NaCl$ et nitrile succinique.

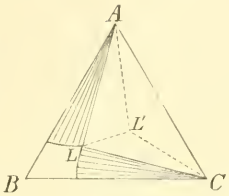


Fig. 13.

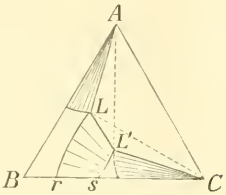


Fig. 14.

Nous avons donc pour ce T et P un équilibre entre $A + C + L + L'$. Une légère modification de P fait disparaître le plan $ACLL'$, quand T reste constant; tandis que si T subit également une modification déterminée, le plan $ACLL'$ peut réapparaître, avec cette seule différence que les points L et L' sont légèrement déplacés.

La température à laquelle il y a équilibre entre deux phases solides et deux phases liquides est donc une fonction de la tension; il en est de même des compositions de L et L'. Quand la tension est égale à la tension de vapeur du système, il peut prendre naissance encore une nouvelle phase, la phase vapeur, de sorte que l'on obtient un équilibre entre deux phases liquides, deux solides et de la vapeur. On observera donc un point quintuple avec température et pression déterminées; si l'on augmente la tension, de telle sorte que la phase vapeur disparaisse, la température change également, et de même la composition des solutions L et L'.

Si l'on opère donc sous une pression déterminée, p. ex. sous la pression atmosphérique, comme d'ordinaire, ce n'est pas un point quintuple que l'on détermine, mais l'équilibre $A + C + L + L'$; dans lequel toutefois la température et la composition des solutions L et L' ne différeront que très peu de celles du point quintuple.

On peut en général pour le plan bitangent PQ se représenter deux cas illustrés par les figs. 13 et 14. Commençons par considérer la fig. 14. Comme les droites AL' et CL se coupent dans l'intérieur du quadrilatère $ALL'C$, $A + L'$ peut se transformer en $C + L$. Admettons que la réaction soit

$$C + L \rightleftarrows A + L',$$

comme dans le système eau, $NaCl$ et nitrile; C étant le nitrile et A le chlorure de sodium. Au-dessous de cette température de transformation on a donc les équilibres

$$C + A + L \text{ et } C + L + L',$$

et au-dessus de cette température, les équilibres

$$C + A + L' \text{ et } A + L + L'.$$

Les diverses isothermes qui prennent naissance au-dessus et au-dessous de cette température, se déduisent maintenant comme suit.

Le plan bitangent $ALL'C$ de la fig. 14 peut être supposé formé de deux triangles ACL et CLL', ou bien ACL' et ALL'. Une modification de température fait disparaître le plan $ALLC'$ et le remplace par les deux triangles.

Soit d'abord le cas où le plan $ALL'C$ se transforme en les deux triangles ALC et $LL'C$. Dans la fig. 14 ces triangles se touchent par les côtés LC; dans la fig. 15 ils sont séparés. Le point L' de la fig. 14 est, dans la fig. 15, déplacé vers c; le point L de la fig. 14 s'est dédoublé en les deux points a et b. Nous obtenons donc les deux triangles ACa et Cbc ou les équilibres

$$A + C + L \text{ et } C + L + L',$$

qui par hypothèse sont situés au-dessous de la température de transformation.

Supposons à présent que le plan $ALL'C$ soit constitué par les deux triangles $AL'C$ et ALL'. L'élévation de la température amène la sépa-

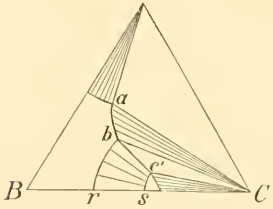


Fig. 15.

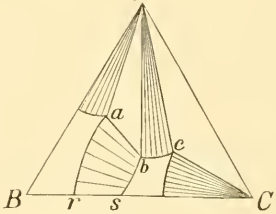


Fig. 16.

ration de ce plan en les deux triangles Aab et ACc de la fig. 16, où les deux points b et c ont pris naissance par le dédoublement du point L' de la fig. 14.

Les figs. 15, 14 et 16 donnent donc, dans cet ordre, la forme des

isothermes que l'on obtient quand on chauffe peu à peu jusqu'au-dessus de la température de transformation.

Dans le système eau, chlorure de sodium et nitrile, les isothermes ont, au-dessous de 29°, une forme telle que la fig. 15; vers 29° une forme telle que la fig. 14, et telle que la fig. 16 au-dessus de 29°.

Soit à présent le cas de la fig. 13, où le point L' est situé dans l'intérieur du triangle ACL, et supposons que le réaction soit

$$A + C + L \rightleftarrows L',$$

de manière qu'au-dessous de la température de transformation on n'observe que l'équilibre $A + C + L$, mais au-dessus de cette température les équilibres $A + C + L'$, $A + L + L'$ et $C + L + L'$.

On déduit de la fig. 13 que le plan bitangent PQ se compose soit du triangle ALC, soit des trois triangles $AL'C$, ALL' et CLL'.

Quand on abaisse la température, le plan bitangent PQ disparaîtra et il ne reste donc plus que le triangle ALC, c'est à dire l'équilibre $A + C + L$.

L'isotherme a donc une forme telle qu'on le voit dans la fig. 2, sauf cette différence que la courbe binodale de cette figure doit être située dans la partie instable de l'isotherme, attendu que le point r de la fig. 2 correspond au point L de la fig. 13.

Si l'on chauffe jusqu'au delà de la température de transformation, le plan bitangent PQ se partage en trois triangles, et l'on obtient, pour ce qui concerne les portions stables, une isotherme telle que la représente p. ex. la fig. 8, dans laquelle les trois triangles expriment respectivement les équilibres $A + C + L$, $A + L + L'$ et $C + L + L'$.

Quand donc on élève successivement la température jusqu'à ce qu'on ait dépassé la température de transformation, on obtient d'abord des isothermes comme dans la fig. 2 (sans la courbe binodale), puis comme dans la fig. 13 et plus tard encore comme dans la fig. 8.

Une série pareille d'isothermes s'observe p. ex. dans le système H_2O, éther et nitrile succinique, et dans le système H_2O, acide benzoïque et nitrile succinique. Je reviendrai sur ces systèmes dans un travail ultérieur.

C. Influence de corps étrangers sur la température de transformation.

On sait que l'on entend par „température de transformation" d'un corps solide A en le constituant liquide B la température à laquelle A solide prend naissance en présence de deux solutions, dont l'une renferme beaucoup de A et moins de B, l'autre beaucoup de B et moins de A.

C'est ainsi que la „température de transformation" du phénol dans l'eau [1]), ou, comme on l'exprime souvent, le „point de fusion" du phénol dans l'eau, est de 2°. Mais quelle sera l'influence d'un troisième constituant sur cette température? En d'autres termes, l'addition d'un troisième constituant élèvera ou abaissera-t-elle la température de transformation?

On sait que le point de fusion est abaissé par l'addition d'un deuxième corps. Il n'en est pas de même de la température de transformation; celle-ci peut, comme nous le verrons ci-après, s'abaisser ou s'élever.

A la température de transformation du constituant solide A en le constituant liquide B, on a l'équilibre

$$A + L_a + L_b,$$

dans lequel L_a exprime la couche liquide renfermant la plus grande quantité du constituant A et L_b celle qui en renferme le moins. On pourrait donc appeler aussi L_a la solution la plus concentrée, L_b la solution la plus diluée.

Quand on ajoute un troisième constituant C, on peut en général distinguer deux cas:

1. Le constituant C est plus soluble dans la couche L_b, c'est à dire la couche la plus diluée, que dans l'autre;

2. Le constituant C est plus soluble dans la couche L_a, c'est à dire dans la couche la plus concentrée, que dans l'autre.

La solubilité du constituant C peut être exprimée de diverses manières; p. ex. par le nombre de molécules C sur 100 mol. $(A + B + C)$.

Ici cependant nous admettrons ce qui suit pour la solubilité de C.

---

[1]) Alexejeff. *Ann. d. Phys. und Chem.* Bd. 28, p. 305.

Nous négligerons la teneur en constituant A (celui qui forme la phase solide), et nous ne considérerons que B et C.

La solubilité de C peut s'exprimer par le nombre de molécules C en solution, sur 100 mol. $(B + C)$, ou encore par le nombre de molécules C sur 100 mol. B.

Quand on dit donc que C est plus soluble dans L_b que dans L_a, c'est dire que, sur 100 mol. $(B + C)$, il y a dans la couche L_b plus de mol. C que dans la couche L_a.

Considérons d'abord l'équilibre entre les constituants A et B seuls, et posons comme hypothèse que la réaction au point de transformation soit

$$A + L_b \rightleftarrows L_a.$$

Au-dessous de la température de transformation nous avons donc l'équilibre $A + L_b$; au-dessus de cette température, les équilibres $A + L_a$ et $L_a + L_b$.

Dans la fig. 17, pp est la courbe potentielle qui, comme deux couches liquides peuvent prendre naissance, est concave vers le bas sur une certaine étendue. A la température de transformation, le point P est situé en P_2, point d'intersection de la bitangente avec la droite Ap. Aux températures supérieures à la température de transformation, P est situé au-dessus de P_2 p. ex. en P_3. C'est à présent la tangente de troisième es-

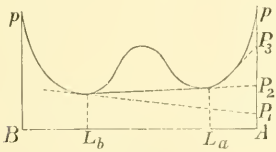


Fig. 17.

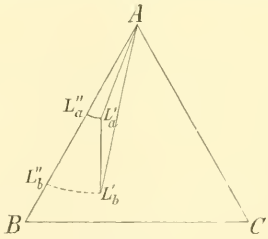


Fig. 18.

pèce qui exprime la solution stable, susceptible d'être en équilibre avec A solide. Au-dessous de la température de transformation, P étant situé au-dessous de P_2 p. ex. en P_1, c'est la tangente de première espèce qui exprime la solution stable.

Considérons à présent le premier cas, dans lequel le constituant C est plus soluble dans la couche diluée que dans la couche concentrée.

Supposons qu'à une température déterminée T nous ayons l'équilibre

$$A + L'_a + L'_b,$$

dans lequel les deux couches L'_a et L'_b renferment maintenant un peu du constituant C. Ces deux solutions sont représentées fig. 18.

Comme le montrent les considérations suivantes, les deux points L'_a et L'_b doivent avoir l'un par rapport à l'autre la position qui leur est donnée dans la figure.

En effet, menons de A une droite p. ex. AL_b. Il est facile de voir que pour toutes les phases exprimées par des points de cette droite, le rapport des constituants B et C est le même, ainsi que le rapport des molécules C à 100 mol. $(B + C)$ ou à 100 mol. B. La solubilité du constituant C est donc la même pour toutes les phases, exprimées par les points d'une droite menée par A. Si la solubilité de C augmente, la droite se tourne davantage vers le côté AC du triangle; si la solubilité diminue, elle se dirige plus vers le côté AB. Comme dans notre cas le constituant C est plus soluble dans la couche L'_b que dans la couche L'_a, la droite AL'_a doit être située entre AL'_b et AB, ce qui a été fait dans la figure.

De même, on verra sans peine que la droite CL'_b doit être située entre CL'_a et CB, parce que la couche L'_b renferme moins de mol. A sur 100 mol. $(A + B)$ que la couche L_a'.

Les deux points L'_a et L'_b doivent donc bien avoir la position de la figure.

Le triangle $AL'_aL'_b$, qui exprime les trois phases coëxistantes, est situé dans un plan bitangent, passant par le point P, et rencontrant la surface potentielle aux deux points conjugués L'_a et L'_b de la courbe binodale.

Admettons à présent qu'il n'y ait qu'une très petite quantité de constituant C; le triangle $AL'_a\ L'_b$ sera situé tout près du côté AB. On pourra donc, en suivant le cône tangent, arriver au côté AB en partant aussi bien du point L'_a que du point L'_b; et les points où l'on aboutira sur ce côté seront L''_a et L''_b. Comme la droite CL'_a est située entre CL'_b et CA, et que le point L'_a est situé très près de AB, L''_a se trouvera entre A et L''_b.

Comme le triangle $A'L_a\ L'_b$ doit être situé entre les parties stables du cône, la courbe $L''_a\ L'_a$ exprimera des parties stables, et la courbe $L''_b\ L'_b$ des portions instables. On conclut de ceci que l'équilibre de A

avec L''_a est stable, tandis que celui de A avec L''_b est instable; de telle sorte que la température de l'isotherme de la fig. 18 est située au-dessus de la température de transformation.

Nous arrivons donc à la loi suivante:

„La température de transformation d'un corps A en un constituant liquide B est élevée par l'addition d'un troisième constituant C, quand ce dernier est plus soluble dans la solution diluée que dans la solution concentrée".

C'est ce que j'ai trouvé par l'expérience dans le système eau, nitrile succinique et $NaCl$. La température de transformation du nitrile succinique dans l'eau est $\pm$ 18,5°; l'addition de $NaCl$ l'élève attendu que $NaCl$ est plus soluble dans la couche diluée que dans la couche concentrée, comme le montre le tableau suivant.

Mol. $NaCl$ sur 100 mol. H_2O.

		Sol. conc.	Sol. dil.
Temp. transf.	18,5°	0	0
	23°	0,6	5,5
	29°	1,47	11,4

A cette dernière température de 29° le chlorure de sodium se présente aussi sous forme de phase solide et l'on obtient donc un équilibre entre deux phases liquides et deux solides (voir la fig. 13 et la page 157). L'addition d'une quantité suffisante de $NaCl$ élèvera donc la température de transformation du nitrile dans l'eau de 18,5° à 29°.

La même élévation de cette température résultera entre autres de l'addition de $(NH_4)Cl$, au lieu de $NaCl$.

Considérons à présent le deuxième cas, dans lequel le nouveau constituant C est plus soluble dans la couche concentrée que dans la couche diluée.

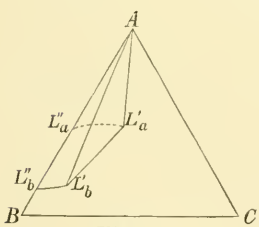


Fig. 19.

Reportons-nous à la fig. 19. De la même manière que pour la fig. 18, nous pourrons encore ici nous assurer que les points L'_a et L'_b doivent avoir la position relative qui leur est donnée dans la figure. En effet le constituant C est plus soluble dans L'_a que dans L'_b. De ces deux points partent de nouveau deux courbes tangentes $L'_a L''_a$ et $L'_b L''_b$. Comme dans le cas de la fig. 18, le raisonnement montrera que la

courbe $L''_b\ L'_b$ exprime les phases stables, et que A ne peut donc être en équilibre stable qu'avec L''_b et non avec L''_a.

La température de l'isotherme est donc inférieure à la température de transformation, et l'on peut conclure que:

„La température de transformation d'un corps A en un constituant liquide B s'abaisse par l'addition d'un troisième constituant C, quand ce dernier est plus soluble dans la solution concentrée que dans la solution diluée".

C'est ainsi que la température de transformation du nitrile dans l'eau est située à 18,5°; l'addition d'éther l'abaisse, parce que l'éther est plus soluble dans la couche concentrée que dans la couche diluée, ce qui résulte du tableau suivant.

Mol. éther sur 100 mol. H_2O.

		Sol. conc.	Sol. dil.
Temp. de transf.	18,5°	0	0
	10—11°	18,2	0,9
	1—2°	58,7	3,2

La température de transformation du nitrile dans l'éther est située vers 33°, et est abaissée par l'addition d'eau. Le tableau suivant montre que l'eau est plus soluble dans la couche concentrée que dans l'autre,

Mol. eau sur 100 mol. éther

		Couche conc.	Couche dil.
Temp. de transf.	33°	0	0
	20—21°	42,6	2,2
	10—11°	90,7	5,2
	1—2°	170,1	8,5.

Des phénomènes analogues s'observent dans d'autres systèmes; c'est ainsi p. ex. que la température de transformation du nitrile dans l'eau est également abaissée par l'addition de thymol ou d'acide benzoïque, et que la température de transformation de l'acide benzoïque dans l'eau est abaissée par l'addition de nitrile ou d'acétone.

Dans un travail expérimental ultérieur je reviendrai sur ces systèmes.

Quand on fait recristalliser divers corps solides, on rencontre souvent le phénomène que le corps dissous se dépose sous forme d'une couche liquide, qui ne redevient solide que quand on refroidit davantage. La température à laquelle ceci a lieu est la température de transformation.

On conçoit, d'après les développements précédents, que cette température dépend des corps étrangers encore contenus dans la solution. Si ces corps solides sont plus solubles dans le dissolvant, la température de transformation est élevée et la deuxième couche liquide se transformera donc déjà à température plus élevée en substance solide. Si au contraire les corps étrangers sont plus solubles dans la deuxième couche liquide, celle-ci restera encore liquide à plus basse température, et il faudra refroidir encore davantage pour obtenir la substance solide.

On peut considérer comme un cas particulier de la température de transformation la température cryohydratique, quand il y a deux couches liquides.

Prenons p. ex. l'eau et l'éther; à $-3,8°$ il y a cristallisation de glace, et l'on a l'équilibre glace $+ L_W + L_\varepsilon$, où L_W représente la couche aqueuse et L_ε la couche éthérée. Comme ici la glace est le constituant solide, L_W doit être considéré comme la couche concentrée. Si l'on ajoute à présent un troisième constituant, la température cryohydratique change. Elle est abaissée quand le troisième constituant est plus soluble dans la couche aqueuse, ce qui arrive p. ex. quand on ajoute du nitrile; si au contraire ce constituant est plus soluble dans la couche éthérée, la température cryohydratique est élevée, et la glace apparaît donc déjà à plus haute température.

Considérons encore une fois l'équilibre $A + L_1 + L_2$ entre les trois constituants A, B et C; c'est-à-dire l'équilibre entre le constituant solide A et les deux couches liquides L_1 et L_2.

Admettons pour la composition de la solution L_1

x_1 mol. A, 1 mol. B et y_1 mol. C

et pour celle de la solution L_2

x_2 mol. A, 1 mol. B et y mol. C;

soient ensuite ζ_1 et ζ_2 les potentiels thermodynamiques de ces quantités; et soit ζ le potentiel thermodynamique de 1 mol. A; alors le potentiel de tout le complexe est:

$$n\zeta + n_1 \zeta_1 + n_2 \zeta_2,$$

à condition d'admettre que des diverses phases A, L_1 et L_2 il y a en présence respectivement n, n_1 et n_2 fois les quantités dont nous avons représenté les potentiels par ζ, ζ_1 et ζ_2.

Comme le potientiel thermodynamique doit être un minimum, il faut que pour toutes les variations possibles dn, dn_1 etc., on ait:

$$\zeta dn + \zeta_1 dn_1 + \zeta_2 dn_2 + n_1 \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 \partial x_1 + n_1 \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1 dy_1 +$$
$$+ n_2 \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_2 dx_2 + n_2 \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_2 dy_2 = 0.$$

Or ces variations sont soumises aux conditions suivantes

$$\begin{aligned} d(n + n_1 x_1 + n_2 x_2) &= 0 \\ d(n_1 + n_2) &= 0 \\ d(n_1 y_1 + n_2 y_2) &= 0 \end{aligned}$$

qui expriment que la quantité totale de chaque constituant reste invariable.

Des quatre équations précédentes on peut maintenant déduire très simplement les conditions d'équilibre. On trouve en éliminant dn_1 etc.

$$\zeta_1 - \zeta_2 = (x_1 - x_2)\zeta + (y_1 - y_2)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1$$
$$\zeta = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 \qquad \zeta = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_2 \qquad \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_2,$$

c'est-à-dire quatre équations entre x_1, y_1, x_2, y_2, P et T; de telle sorte que pour chaque P et T déterminés sont également connus x_1, y_1, x_2 et y_2, c'est à dire la composition de la solution.

Si nous laissons P constant, quatre des autres grandeurs seront des fonctions de la cinquième.

Différentions les quatre équations précédentes par rapport à T, x_1, y_1, x_2 et y_2; nous obtiendrons les relations suivantes entre les modifications simultanées des diverses grandeurs.

$$r_1\, dx_1 + s_1\, dy_1 = \left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} - \eta\right) dT,$$

$$r_2\, dx_2 + s_2\, dy_2 = \left(\frac{\partial \eta_2}{\partial x_2} - \eta\right) dT,$$

$$s_1\, dx_1 + t_1\, dy_1 - s_2\, dx_2 - t_2\, dy_2 = \left(\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} - \frac{\partial \eta_2}{\partial y_2}\right) dT,$$

$$(y_1 - y_2)(s_1\, dx_1 + t_1\, dy_1) = \left[(y_1 - y_2)\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} + (x_1 - x_2)\eta + \eta_2 - \eta_1\right] dT,$$

où η, η_1 et η_2 représentent les entropies, dont les potentiels sont exprimés par ζ, ζ_1 et ζ_2, et où de plus

$$r_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_1 \qquad s_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)_1 \qquad t_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}\right)_1$$

$$r_2 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right) \qquad s_2 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)_2 \qquad t_2 = \left(\frac{\partial^1 \zeta}{\partial y_2}\right)_2.$$

Des équations précédentes nous déduisons

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{(y_1 - y_2)(r_1 t_1 - s_1{}^2)}{r_1\left[\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2)\eta + (y_1 - y_2)\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}\right] + s_1 (y_1 - y_2)\left(\eta - \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)} \quad (1)$$

Au moyen de cette équation on peut, comme je le montrerai dans un travail ultérieur, discuter l'apparition de maxima et minima dans la température.

On déduira encore de l'équation précédente que la température de transformation peut être tout aussi bien augmentée que diminuée par l'addition de corps étrangers. Je dois à M. H. A. Lorentz le raisonnement suivant, qu'il m'a permis de reproduire ici.

Partant de l'entropie d'un mélange gazeux, on sait comment on peut obtenir une expression pour la valeur de l'entropie et de potentiel thermodynamique d'un mélange liquide.

L'entropie d'une quantité m d'un gaz idéal à la température T et sous le volume v, est donnée par la formule

$$m \int_{T_0}^{T} \frac{\gamma\, dT}{T} + m R \log \frac{v}{m},$$

dans laquelle γ représente la chaleur spécifique sous volume constant, l'entropie à la température T_0 et sous le volume spécifique 1 étant supposée égale à zéro.

Posons pour abréger $\int_{T^0}^{T} \frac{\gamma dT}{T} = \Omega$, il suit que l'on a :

$$m\Omega + mR \log \frac{v}{m}$$

Si l'on considère un mélange de divers gaz dont les quantités sont respectivement m_1, m_2, etc. dans le volume v, l'entropie est

$$\eta = \Sigma m \Omega + \Sigma m R \log \frac{v}{m}.$$

Posons égale à zéro l'énergie à une température T_0; nous aurons à la température T

$$\varepsilon = \Sigma m \int_{T^0}^{T} \gamma \, dT;$$

et l'on obtient donc pour l'énergie libre

$$\psi = \Sigma m \int_{T_0}^{T} \gamma dT - T \left\{ \Sigma m \Omega + \Sigma m R \log \frac{v}{m} \right\},$$

ou bien $$\psi = \Sigma m \left[\int_{T_0}^{T} \gamma \, dT - T \int_{T_0}^{T} \frac{\gamma \, dT}{T} \right] - T \Sigma m R \log \frac{v}{m},$$

ou bien $$\psi = \Sigma m \varpi - T \Sigma m R \log \frac{v}{m},$$

quand pour abréger $\int_{T_0}^{T} \gamma dT - T \int_{T_0}^{T} \frac{\gamma \, dT}{T} = \varpi$. Pour obtenir à présent le potentiel thermodynamique, nous devons calculer $\psi + pv$. Or comme $pv = T(m_1 R_1 + m_2 R_2 + \ldots) = T \Sigma m R$, nous obtenons:

$$\zeta = \Sigma m \varpi + T \Sigma m R \left(1 - \log \frac{v}{m} \right).$$

Mais nous avons encore $v = \dfrac{T \Sigma m R}{p}$,

et par suite: $$\zeta = \Sigma m \varpi + T \Sigma \left\{ m R \left(1 + \log \frac{mp}{T \Sigma m R} \right) \right\}. \qquad (2)$$

Représentons-nous maintenant que les quantités m_1, m_2 etc. soient contenues dans une phase homogène, et que nous transformions cette phase en phase vapeur, de tension très faible p_0, sans qu'il y ait scission en deux phases, et par le moyen d'une dilatation isothermique (des états instables pouvant également être parcourus).

Pendant cette transformation, qui s'accomplit d'une manière tout à fait déterminée, on a toujours

$$\frac{\partial \zeta}{\partial p} = v,$$

et le potentiel thermodynamique de la phase liquide considérée est donc exprimé par

$$\zeta = \underset{p=p_0}{\zeta} + \int_{p_0}^{p} v\, dp.$$

Dans cette déduction, il faut intégrer en suivant la voie le long de laquelle a eu lieu la transformation du liquide en vapeur. Si pendant ce temps la loi de Boyle conservait toujours sa valeur, on aurait

$$v = \frac{T}{p} \Sigma m R.$$

Mais en réalité on pourra poser

$$v = \frac{T}{p} \Sigma m R + w,$$

w étant une quantité dépendante de T et p, et toujours finie.

Nous obtenons donc

$$\zeta = \underset{p=p^0}{\zeta} + T \log \left(\frac{p}{p_0}\right) \Sigma m R + \int_{p_0}^{p} w\, dp.$$

Remplaçons dans cette équation $\zeta_{p=p_0}$ par la valeur que l'on tire de (2) en substituant $p = p_0$; nous aurons, posant finalement $p_0 = 0$,

$$\zeta = \Sigma m \varpi + T \Sigma \left\{ m R \left[1 + \log \frac{m p}{T \Sigma m R} \right] \right\} + \int_0^p w\, dp. \qquad (3)$$

Il ne faut pas perdre de vue que dans cette formule les signes d'addition ont rapport aux divers constituants du mélange, c'est-à-dire que $\Sigma m \varpi = m_1 \varpi_1 + m_2 \varpi_2 + \ldots$ et que $\Sigma m R = m_1 R_1 + m_2 R_2 + \ldots$. Tenant compte de ceci on trouvera sans peine que

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = \varpi_1 + T R_1 \left\{ 1 + \log m_1 - \log \Sigma m R + \log \frac{p}{T} \right\} + \int_0^p \frac{\partial w}{\partial m_1}\, dp \quad (4)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_2} = \varpi_2 + TR_2 \left\{ 1 + \log m_2 - \log \Sigma m R + \log \frac{p}{T} \right\} + \int_0^p \frac{\partial w}{\partial m_2} dp \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial m_1^2} = T R_1 \left\{ \frac{1}{m_1} - \frac{R}{\Sigma m R} \right\} + \int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial m_1^2} dp \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial m_2^2} = TR_2 \left\{ \frac{1}{m_2} - \frac{R_2}{\Sigma m R} \right\} + \int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial m_2^2} dp \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial m_1 \partial m_2} = - T \frac{R_1 R_2}{\Sigma m R} + \int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial m_1 \partial m_2} dp \quad (8)$$

$$\eta = - \frac{\partial \zeta}{\partial T} = - \Sigma m \frac{d\varpi}{dT} - \Sigma \left\{ m R \log \frac{mp}{T \Sigma m R} \right\} - \int_0^p \frac{\partial w}{\partial T} dp \quad (9)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial m_1} = - \frac{d\varpi_1}{dT} - R_1 \left\{ \log m_1 + \log \frac{p}{T} - \log \Sigma m R \right\} - \int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial T \partial m_1} dp \quad (10)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial m_2} = - \frac{d\varpi_2}{dT} - R_2 \left\{ \log m_2 + \log \frac{p}{T} - \log \Sigma m R \right\} - \int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial T \partial m_2} dp \quad (11)$$

Considérons à présent la formule (1)

$$\frac{dT}{dy_1} =$$

$$= \frac{(y_1 - y_2)(r_1 t_1 - s_1^2)}{r_1 \left[\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2)\eta + (y_1 - y_2) \frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} \right] + s_1 (y_1 - y_2) \left(\eta - \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} \right)}$$

que nous avons trouvée pour l'équilibre entre A solide et les deux couches dont les compositions respectives sont

1 mol. B, x_1 mol. A et y_1 mol. C

et 1 mol. B, x_2 mol. A et y_2 mol. C

Soient respectivement K_a, K_b et K_c les poids moléculaires de A, B et C. Nous pourrons poser pour la première phase liquide:

$$m_1 = K_a x_1 \qquad m_2 = K_c y_1 \quad \text{et } m_3 = K_b,$$

de sorte que nous obtenons

$$\frac{\partial \zeta_1}{\partial x} = K_a \frac{\partial \zeta_1}{\partial m_1}, \quad \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} = K_c \frac{\partial \zeta_1}{\partial m_2},$$

$$r_1 = K_a^2 \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_1^2}, \quad s_1 = K_a K_c \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_1 \partial m_2}, \quad t_1 K_c^2 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_2^2}.$$

Concurremment avec y_1, m_2 converge également vers zéro, de manière que d'après (7) $t_1 = K_c \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_2^2}$ devient infiniment grand pour y_1 infiniment petit, tandis que r_1 et s_1 restent finis.

Concurremment avec y_1, y_2 converge également vers zéro, de manière que, au lieu de $(y_1 - y_2)(r_1 t_1 - s_1^2)$, nous pouvons poser

$$(y_1 - y_2) r_1 t_1.$$

Considérons à présent le dénominateur de la formule (1).

De la valeur de l'entropie (9) on déduit que, si l'un des m devient toujours plus petit, l'entropie converge vers la valeur qu'elle possède quand ce constituant fait défaut [1]). Or η_1 et η_2 se rapprochent des entropies des phases

1 mol. B et x_1 mol. A
et 1 mol. B et x_2 mol. A,

susceptibles de se trouver en équilibre avec A solide, quand il n'y a pas de constituant C. Et comme $\eta_2 - \eta_1$ et $(x_1 - x_2)\eta$ convergent vers une valeur déterminée finie, nous pouvons dans

$$\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2)\eta$$

négliger tout ce qui converge vers zéro. Comme $y_1 - y_2$ sont dans ce cas, on n'a dans $\frac{\partial \eta}{\partial y_1}$ considérer que les termes qui deviennent infiniment grands.

Or, $\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1} = K_c \frac{\partial \eta_1}{\partial m_2}$, et d'après (11), le terme $= R_c \log m$ de $\frac{\partial \eta_1}{\partial m_2}$ devient infiniment grand quand m_2 converge vers zéro, si bien que dans

[1]) Il est vrai que l'on a dans (9) le membre $m \log m$; mais ce membre converge vers zéro, attendu que mm converge vers l'unité pour une valeur infiniment petite de m.

$\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}$ nous n'avons à considérer que le terme $- R_c K_c \log m_2$ ou $- R_c K_c \log K_c y_2$.

On peut donc remplacer $(y_1 - y_2) \frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}$ par $- (y_1 - y_2) R_c K_c \log K_c y_1$ ou $- (1 - \frac{y_2}{y_1}) R_c K_c y_1 \log y_1 - (y_1 - y_2) R_c K_c \log K_c$, expression qui converge vers zéro, si nous admettons que $\frac{y_2}{y_1}$ converge vers une limite finie déterminée. Nous pouvons donc négliger le terme $(y_1 - y_2) \frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}$.

De même $s_1 (y_1 - y_2) (\eta - \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1})$ converge vers zéro. En effet, en vertu de (8) et (10) s_1 et $\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}$ restent finis; la même chose a lieu pour η, tandis que $y_1 - y_2$ converge vers zéro.

Nous pouvons donc poser pour (1)

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{(y_1 - y_2) r_1 t_1}{r_1 [\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2) \eta]} = \frac{(y_1 - y_2) t_1}{\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2) \eta}.$$

Or $t_1 = K_c^2 \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_2^2}$. Pour $\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial m_2^2}$ nous n'avons qu'à prendre dans (7) le terme $TR_2 \frac{1}{m_2}$ qui devient infiniment grand, de telle sorte que

$$t_1 = K_c^2 \times TR_2 \frac{1}{m_2} = TR_c K_c . \frac{1}{y_1}$$

et que nous obtenons donc

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{TR_c K_c (1 - \frac{y_2}{y_1})}{\eta_2 - \eta_1 + (x_1 - x_2) \eta}.$$

Dans cette expression, η est l'entropie d'une molécule du constituant solide A

η_1 celle de la solution 1 mol. $B + x_1$ mol. A
et η_2 celle de la solution 1 mol. $B + x_2$ mol. A

Soit à présent à température constante la réaction

$$L_1 + (x_2 - x_1) \text{ mol. } A = L_2,$$

L_2 étant la couche concentrée et L_1 la couche diluée. Soit Q la quantité de chaleur nécessitée par cette réaction, alors

$$Q = [z_2 - z_1 - (x_2 - x_1) z] T,$$

et nous obtenons

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{T^2 R_c K_c}{Q} \left(1 - \frac{y_2}{y_1}\right) \tag{12}$$

Le facteur $\frac{T^2 R_c K_c}{Q}$ est positif, de sorte que $\frac{dT}{dy_1} > 0$, quand $y_1 > y_2$ et $\frac{dT}{dy_1} < 0$, quand $y_2 > y_1$. Nous concluons donc que:

„La température de transformation s'élève ou s'abaisse par l'addition d'un troisième constituant, suivant que celui-ci est plus soluble dans la couche diluée ou la couche concentrée."

Comme $R_c K_c$ est indépendant de la nature du troisième constituant, tous les corps dont le coëfficient de partage $\frac{y_2}{y_1}$ pour les deux couches est le même, produiront pour le même nombre de molécules dans les phases liquides la même élévation ou le même abaissement de température.

Leyde, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université.

DE L'INFLUENCE DES CORPS ÉTRANGERS SUR LA TEMPÉRATURE DE TRANSFORMATION.

Généralisation des considérations du précédent travail

PAR

H. A. LORENTZ.

---

§ 1. Considérons l'équilibre entre un nombre quelconque de phases solides A_1, A_2 .... et deux phases liquides L et L'. La pression est supposée avoir une valeur constante p. Supposons encore pour commencer que L et L' ne renferment, outre les constituants A_1, A_2 etc..... qu'un seul autre constituant B; alors l'équilibre s'établira à une certaine température déterminée, la „température de transformation." Nous allons examiner comment cette température varie quand aux couches liquides on ajoute une petite quantité d'un nouveau constituant C.

§ 2. Pour résoudre ce problème, nous partirons des conditions d'équilibre dans le cas où L et L' renferment une quantité *quelconque* du corps C.

Soient ζ_1, ζ_2 .... les potentiels thermodynamiques par molécule, des phases solides A_1, A_2 ...., et posons pour la composition de L

1 mol. B, $\quad n_1$ mol. A_1, $\quad n_2$ mol. A_2, ... c mol. C;

et pour celle de L'

1 mol. B, $\quad n'_1$ mol. A_1, $\quad n'_2$ mol. A_2, ... c' mol. C;

soient enfin Z et Z' les potentiels thermodynamiques respectivement pour ces quantités de chacune des phases liquides.

Il faut considérer ζ_1, ζ_2 .... Z et Z' comme des fonctions de T et p; de plus, Z dépend de n_1, n_2 ....c et Z' de n'_1, n'_2 ....c'.

Supposons que le système entier renferme q_1 mol. du A_1 solide, q_2

mol. de $A_2, \ldots Q$ mol. B dans la phase L et Q' mol. B dans la phase L'; alors le potentiel thermodynamique entier est exprimé par

$$q_1 \zeta_1 + q_2 \zeta_2 + \ldots + QZ + Q'Z',$$

et l'on obtient les conditions de l'équilibre, en exprimant que cette quantité demeure constante dans toutes les modifications isothermiques infiniment petites que le système peut subir.

Appliquons d'abord ce principe à la dissolution d'une quantité infiniment petite d'un des corps solides dans le liquide L ou L'; nous obtiendrons les équations

$$\zeta_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = \frac{\partial Z'}{\partial n'_1}, \qquad \zeta_2 = \frac{\partial Z}{\partial n_2} = \frac{\partial Z'}{\partial n'_2}, \text{ etc.} \tag{1}$$

On peut se représenter ensuite qu'une quantité infiniment petite de B passe de la phase L à la phase L'. Pendant cette transformation, q_1, $q_2, \ldots$ restent constants, et il est clair qu'entre les variations des autres quantités il existe les relations suivantes:

$$\delta(Qn_1) = 0, \quad \delta(Qn_2) = 0, \ldots\ldots \delta(Qc) = 0,$$
$$\delta(Q'n'_1) = 0, \quad \delta(Q'n'_2) = 0, \ldots\ldots \delta(Q'c') = 0,$$
$$\delta(Q + Q') = 0,$$

ou bien

$$\delta n_1 = -\frac{n_1}{Q}\delta Q, \quad \delta n_2 = -\frac{n_2}{Q}\delta Q, \ldots\ldots \delta c = -\frac{c}{Q}\delta Q,$$
$$\delta n'_1 = -\frac{n'_1}{Q'}\delta Q', \quad \delta n'_2 = -\frac{n'_2}{Q'}\delta Q', \ldots\ldots \delta c' = -\frac{c'}{Q'}\delta Q',$$
$$\delta Q' = -\delta Q.$$

Or, pour que l'augmentation du potentiel thermodynamique total, c'est-à-dire

$$Q\left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\delta n_1 + \frac{\partial Z}{\partial n_2}\delta n_2 + \ldots + \frac{\partial Z}{\partial c}\delta c\right) + Z\delta Q +$$
$$+ Q'\left(\frac{\partial Z'}{\partial n'_1}\delta n'_1 + \frac{\partial Z'}{\partial n'_2}\delta n_2' + \ldots + \frac{\partial Z'}{\partial c'}\delta c'\right) + Z'\delta Q'$$

s'évanouisse, il faut que l'on ait

$$\left(n_1'\frac{\partial Z'}{\partial n'_1} - n_1\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right) + \left(n_2'\frac{\partial Z'}{\partial n_2'} - n_2\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right) + \ldots + (Z - Z') +$$
$$+ \left(c'\frac{\partial Z'}{\partial c'} - c\frac{\partial Z}{\partial c}\right) = 0,$$

expression que, eu égard à (1), l'on peut écrire aussi

$$[n_1' - n_1]\,\zeta_1 + [n_2' - n_2]\,\zeta_2 + \ldots + [Z - Z'] + \\ + \left[c'\frac{\partial Z'}{\partial c'} - c\frac{\partial Z}{\partial c}\right] = 0. \qquad (2)$$

§ 3. Si les phases liquides ne renferment pas C, les mêmes considérations conduisent à une équation, qui ne se distingue de (2) que par l'absence du dernier terme.

Admettons maintenant que dans ce cas, c'est-à-dire quand $c = c' = 0$, l'équilibre s'établisse à la température $T_{(0)}$ et pour les valeurs $n_{1(0)}$, $n_{2(0)}, \ldots\ldots n'_{1(0)}$, $n'_{2(0)} \ldots\ldots$; les valeurs correspondantes des autres quantités seront également distinguées par l'index $_{(0)}$. Nous avons donc l'équation

$$[n'_{1(0)} - n_{1(0)}]\,\zeta_{1(0)} + [n'_{2(0)} - n_{2(0)}]\,\zeta_{2(0)} + \ldots + [Z_{(0)} - Z'_{(0)}] = 0 \ldots \quad (3)$$

D'autre part, supposons qu'il y ait un équilibre avec certaines petites valeurs de c et c'; et soient

$$T_{(0)} + \vartheta,\ n_{1(0)} + \nu_1,\ n_{2(0)} + \nu_2, \ldots n'_{1(0)} + \nu_1',\ n'_{2(0)} + \nu_2', \ldots \quad (4)$$

les valeurs de T, n_1, $n_2, \ldots, n_1'$, $n'_2 \ldots$ dans cet équilibre.

Nous considérons

$$c,\ c',\ \vartheta,\ \nu_1,\ \nu_2, \ldots, \nu_1', \nu_2', \ldots \qquad (5)$$

comme des quantités infiniment petites, et du même ordre; cette dernière hypothèse est permise, comme il résultera de la suite du calcul. Supposons les valeurs (4) introduites dans (2), et soustrayons de cette équation l'équation (3), en négligeant tous les termes qui sont infiniment petits par rapport à (5).

Pour simplifier, introduisons encore les diverses valeurs d'entropie, que nous représenterons par η_1, $\eta_{1(0)} \ldots H$, $H_{(0)}$, etc., pour correspondre aux expressions ζ_1, $\zeta_{1(0)} \ldots Z$, $Z_{(0)}$, etc. Comme, pour une phase quelconque,

$$\frac{\partial \zeta}{\partial T} = -\eta, \qquad (6)$$

nous pouvons poser dans l'équation (2)

$$\zeta_1 = \zeta_{1(0)} - \eta_{1(0)}\,\vartheta,\ \zeta_2 = \zeta_{2(0)} - \eta_{2(0)}\,\vartheta, \ldots$$

et nous obtenons, au moyen de la soustraction susdite,

$$\left\{[n_{1(0)} - n'_{1(0)}]\,\eta_{1(0)} + [n_{2(0)} - n'_{2(0)}]\,\eta_{2(0)} + \ldots\right\}\vartheta +$$
$$+ (\nu_1' - \nu_1)\,\zeta_{1(0)} + (\nu_2' - \nu_2)\,\zeta_{2(0)} + \ldots + \left[Z - Z_{(0)} - c\frac{\partial Z}{\partial c}\right] -$$
$$- \left[Z' - Z'_{(0)} - c'\frac{\partial Z'}{\partial c'}\right] = 0.$$

Nous transformons encore cette équation. D'abord, en vertu des relations tirées de (1):

$$\zeta_{1(0)} = \left[\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right]_{(0)} = \left[\frac{\partial Z'}{\partial n_1'}\right]_{(0)}, \text{ etc.},$$

on peut remplacer les termes

$$(\nu_1' - \nu_1)\,\zeta_{1(0)}, \text{ etc.}$$

par

$$\nu_1'\left[\frac{\partial Z'}{\partial n_1'}\right]_{(0)} - \nu_1\left[\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right]_{(0)}, \text{ etc.}$$

De plus, nous ajoutons au premier membre

$$-\left\{\left[\frac{\partial Z}{\partial T}\right]_{(0)} + H_{(0)}\right\}\vartheta + \left\{\left[\frac{\partial Z'}{\partial T}\right]_{(0)} + H'_{(0)}\right\}\vartheta$$

ce qui disparaît d'après (6). Finalement nous obtenons

$$\left\{[n_{1(0)} - n'_{1(0)}]\,\eta_{1(0)} + [n_{2(0)} - n'_{2(0)}]\,\eta_{2(0)} + \ldots - H_{(0)} + H'_{(0)}\right\}\vartheta +$$
$$+ \left\{Z - Z_{(0)} - \vartheta\left[\frac{\partial Z}{\partial T}\right]_{(0)} - c\frac{\partial Z}{\partial c} - \nu_1\left[\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right]_{(0)} - \nu_2\left[\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right]_{(0)} - \ldots\right\} -$$
$$- \left\{Z' - Z'_{(0)} - \vartheta\left[\frac{\partial Z'}{\partial T}\right]_{(0)} - c'\frac{\partial Z'}{\partial c'} - \nu_1'\left[\frac{\partial Z'}{\partial n_1'}\right]_{(0)} - \nu_2'\left[\frac{\partial Z'}{\partial n_2'}\right]_{(0)} - \ldots\right\} = 0 \quad (7).$$

§ 4. Cette formule se laisse simplifier considérablement. Soit en effet ψ une fonction quelconque de T, n_1, $n_2 \ldots$ et c et soient

$$\psi_{(0)}, \qquad \left[\frac{\partial \psi}{\partial T}\right]_{(0)}, \qquad \left[\frac{\partial \psi}{\partial n_1}\right]_{(0)}, \qquad \left[\frac{\partial \psi}{\partial n_2}\right]_{(0)}, \ldots$$

les valeurs de cette fonction et des quotients différentiels pour les valeurs $T_{(0)}$, $n_{1(0)}$, $n_{2(0)} \ldots$ et 0 des variables indépendantes, tandis que

$$\psi \text{ et } \frac{\partial \psi}{\partial c}$$

se rapportent aux valeurs $T_{(0)} + \vartheta$, $n_{1(0)} + \nu_1$, $n_{2(0)} + \nu_2, \ldots$ et c qui s'en écartent infiniment peu. Alors l'expression

$$\psi - \psi_{(0)} - \vartheta \left[\frac{\partial \psi}{\partial T}\right]_{(0)} - c \frac{\partial \psi}{\partial c} - \nu_1 \left[\frac{\partial \psi}{\partial n_1}\right]_{(0)} - \nu_2 \left[\frac{\partial \psi}{\partial n_2}\right]_{(0)} - \ldots$$

sera une quantité infiniment petite du deuxième ordre, tant que la fonction et ses quotients différentiels ont des valeurs finies. D'où il résulte que dans la substitution dans l'avant dernier terme de (7) nous n'avons qu'à considérer les parties de Z qui n'ont pas cette propriété.

Le potentiel thermodynamique Z peut être calculé au moyen de la formule (3) du travail précédent de M. Schreinemakers. Or le seul terme de cette expression que nous devrons considérer en vertu de ce qui précède est

$$T m_c R_c \log m_c,$$

dans lequel R_c représente la constante des gaz pour le constituant C et m_c la masse de ce constituant dans la quantité de L à laquelle Z se rapporte. Soit k_c le poids moléculaire de C, nous n'aurons qu'à remplacer Z par

$$T k_c c R_c \log (k_c c),$$

ou, plus simplement encore, par

$$T k_c c R_c \log c.$$

Or cette expression, pour $c = 0$, converge vers 0, et nous trouvons donc pour l'avant dernier terme de (7)

$$- T k_c R_c c,$$

ce que l'on peut écrire aussi

$$- T_{(0)} k_c R_c c.$$

Le même raisonnement s'applique au dernier terme, qui prend la valeur

$$T_{(0)} k_c R_c c'$$

et l'équation elle-même devient

$$\{[n_{1(0)} - n'_{1(0)}] \eta_{1(0)} + [n_{2(0)} - n'_{2(0)}] \eta_{2(0)} + \ldots - H_{(0)} + H'_{(0)}\} \vartheta = \\ = T_{(0)} k_c R_c (c - c') \qquad (8)$$

Le coëfficient de ϑ ne renferme que des quantités relatives à l'équilibre en l'absence de C. Dans ce cas la phase L a la composition suivante

$$1 \text{ mol. } B, \qquad n_{1(0)} \text{ mol. } A_1, \qquad n_{2(0)} \text{ mol. } A_2, \ldots \qquad (9)$$

et la phase L' la composition

$$1 \text{ mol. } B, \qquad n'_{1(0)} \text{ mol. } A_1, \qquad n'_{2(0)} \text{ mol. } A_2, \ldots \qquad (10).$$

Or on peut se figurer qu'à température constante le système (9) se change dans le système (10), $n_{1(0)} - n'_{1(0)}$ mol. A_1, $n_{2(0)} - n'_{2(0)}$ mol. A_2 etc. étant mises en liberté. L'entropie de l'ensemble augmente alors de

$$[n_{1(0)} - n'_{1(0)}]\,\eta_{1(0)} + [n_{2(0)} - n'_{2(0)}]\,\eta_{2(0)} + \ldots - H_{(0)} + H'_{(0)},$$

ce qui est précisément le coëfficient de ϑ. Mais comme les phases se font équilibre, la réaction en question est réversible, et l'on peut donc écrire, pour l'augmentation de l'entropie, $\frac{W}{T_{(0)}}$, W étant la quantité de chaleur absorbée.

Par conséquent, on a

$$\frac{W}{T_{(0)}}\,\vartheta = T_{(0)}\,k_c\,R_c\,(c - c'),$$

ou bien

$$\vartheta = \frac{T^2_{(0)}}{W}\,k_c\,R_c\,(c - c'),$$

ce qui s'accorde avec la formule (12) de M. Schreinemakers.

SUR LES DIVERSES ESPÈCES DE BACTÉRIES ACÉTIFIANTES [1])

PAR

M. W. BEIJERINCK.

Du moment que dans l'étude d'une fonction bactérienne quelconque on ne se contente pas d'une souche issue d'une seule culture pure et propagée par les méthodes ordinaires, mais qu'on revient souvent aux sources naturelles, pour isoler de nouveau la forme cherchée, on trouvera dans la plupart des cas que les cultures provenant des diverses formes isolées ne se comportent pas de même aux points de vue morphologique et physiologique. On est en conséquence placé dans la nécessité de créer de nouvelles variétés ou espèces; de contrôler toujours avec prudence les résultats obtenus par d'autres auteurs au moyen des bactéries que l'on croit, sur la foi des descriptions, avoir entre les mains; enfin de ne jamais oublier que la bactériologie n'est pas encore sortie de sa première période: la période descriptive.

Ces circonstances sont, d'une manière générale, très défavorables au progrès de cette science, mais particulièrement à „la bactériologie physiologique". En effet, s'il est déjà très difficile de décrire d'une manière exacte et claire des formes fluctuantes, la difficulté augmente encore quand il s'agit d'étudier et de décrire des fonctions très variables.

L'étude des bactéries acétifiantes a montré qu'ici ces difficultés existent à un très haut degré. Il y a peu d'années encore, on croyait que la faculté de fabriquer de l'acide acétique ne revenait qu'à une seule espèce bactérienne. Les expérimentateurs ultérieurs se sont vus forcés de créer des espèces nouvelles; si bien qu'aujourd'hui le

---

[1]) Traduction d'une communication faite le 24 avril 1897 à Delft, au 5e congrès néerlandais des sciences naturelles et médicales. (Voir les „Handelingen" p. 263, Harlem, Kleynenberg, 1897).

nombre des formes auxquelles on reconnaît le rang d'espèce est déjà monté à sept. Ce nombre devra être considérablement augmenté si les auteurs continuent à créer une nouvelle espèce du moment qu'une nouvelle particularité héréditaire quelconque semble y autoriser, ce qui conduira certainement au décuple des espèces aujourd'hui reconnues [1]), ou peut être à un nombre bien plus grand encore. Or comme on perd ainsi la notion classique de l'espèce, telle que l'a établie LINNÉ, il me paraît que l'on devra ici aussi en revenir si possible à l'établissement de groupes aisément définissables, qui pourront embrasser des séries de variétés. Ces groupes de variétés prendraient donc, tout comme ils l'ont toujours fait dans la classification des végétaux et animaux supérieurs, le rang d'espèces.

Les très nombreuses variétés que j'avais déjà pu distinguer dès le début de mes recherches sur les bactéries acétifiantes, j'ai tâché de les réunir en groupes susceptibles d'être considérés comme espèces, et dans lesquels on pourrait aisément introduire des variétés nouvellement découvertes.

Je ne tardai pas cependant à rencontrer une difficulté que je n'ai pu encore complètement écarter jusqu'ici; elle consiste en ce qu'il y a des „bactéries acétifiantes" qui ne fabriquent pas de vinaigre.

Aussi longtemps que je voyais apparaître dans mes cultures des formes pareilles, en suite d'une variation spontanée d'individus indubitablement issus de vraies bactéries acétifiantes, la parenté systématique demeurait naturellement tout à fait hors de doute. Mais si ces formes avaient été isolées de stations naturelles, appartenant avec plus ou moins de vraisemblance à ce groupe, naissaient des difficultés de nature diverse [2]). Je dois donc renoncer provisoirement à m'occuper de ces formes et avouer que dans le caractère de la fabrication d'acide acétique il y a un certaine manque de généralité qui empêche probablement la classification en espèces réellement naturelles. Cependant l'expérience

---

[1]) Il est vrai que cette „pulvérisation des espèces" dont la bactériologie souffre actuellement à un degré si aigu, a été appliquée aussi par quelques auteurs aux organismes plus élevés. Je rappelle, pour ce qui concerne les plantes, ce qu'ont tenté JORDAN, GANDOGER et leurs successeurs; mais ces auteurs ont justement fourni la preuve convaincante de la stérilité de leur méthode.

[2]) A ces „bactéries acétifiantes" qui ne fabriquent pas d'acide acétique appartiennent à mon avis plusieurs bactéries que l'on trouve dans le vinaigre de table.

m'a appris que ce caractère peut dans tous les cas servir avec succès à établir un „groupe d'espèces physiologiques".

Quant à l'indication des groupes spécifiques que j'ai finalement été amené à considérer bien établis, je me bornerai ici à citer les quatre espèces principales, que j'ai jusqu'ici reconnues suffisamment caractérisées. Les variétés qui s'y rattachent ainsi que la bibliographie sont données en détail dans la thèse de doctorat que M. D. P. HOYER a préparée dans mon laboratoire, et dont un extrait fait suite à la présente notice.

Les quatre espèces principales sont les suivantes:

1. *Bacterium aceti* Pasteur, la bactérie de l'acétification rapide (Schnellessigfabrikation), vivant à la surface des copeaux de bois de hêtre dans les cuves [1];

2. *B. rancens* n. sp., la bactérie du vinaigre de bière; je rapporte à cette espèce à la fois la forme cultivée et les nombreuses variétés sauvages [2];

3. *B. Pasteurianum* Hansen, comprenant les bactéries du vinaigre de bière qui se colorent en bleu par l'iode additionné d'acide iodhydrique [3];

4. *B. xylinum* Brown, les bactéries qui contribuent énergiquement à la perte en acide acétique du vinaigre. Elles forment des membranes résistantes [4].

Il est vrai qu'à mon avis le *B. Pasteurianum* n'est guère plus qu'une variété du *B. rancens*, ce qui résulte entre autres du fait que les stries

---

[1]) Des variétés quelque peu aberrantes du *B. aceti* ont été rapportées par M. LINDNER à un genre particulier, le *Termobacterium*, dont M. ZEIDLER a décrit récemment une forme sous le nom de *T. aceti*.

[2]) Deux des nombreuses variétés du *B. rancens* ont été décrites par M. HENNEBERG sous les noms de *B. oxydans* et *B. acetosum*. M. HANSEN a par erreur donné à cette espèce le nom de *B. aceti*, de même M. BROWN. Ni l'un ni l'autre de ces deux auteurs ne connaissaient le *B. aceti* Pasteur.

[3]) M. HANSEN a décrit comme nouvelle „espèce" le *B. Kützingianum*, mais d'après sa description, cette forme n'est qu'une variété difficile à distinguer du *B. Pasteurianum*. Je connais encore nombre d'autres variétés du *B. Pasteurianum* bleuissant par l'iode, que j'ai isolées de l'eau de canal, de bières à fermentation haute ou basse, et qui se distinguent beaucoup plus de la forme principale que le *B. Kützingianum*, sans que je puisse leur accorder la signification d'espèces.

[4]) C'est à cette espèce que se rapportent les belles recherches de M. BERTRAND sur l'oxydation de la glycérine etc. Ici se range aussi le *Leuconostoc Lagerheimii* Ludwig, qui constitue la plus grande masse du mucilage dans la gommose des chênes vivants.

d'inoculation du *B. Pasteurianum* sur la bière gélatinée donnent assez souvent des ramifications, qui ont perdu héréditairement la propriété de se colorer en bleu par l'iode et se comportent à tous les points de vue comme le *B. rancens*. Seule la propriété très caractéristique de se colorer en bleu par l'iode et le fait qu'il s'agit ici d'une forme généralement reconnue comme spécifique m'ont amené à lui maintenir le rang d'espèce, malgré que de nombreuses variétés indubitables du *B. rancens* présentent entre elles des différences aussi grandes que celles sur lesquelles on a fondé l'espèce *B. Pasteurianum*.

En déterminant les quatre espèces ci-dessus j'ai tenu compte de tous les caractères que j'ai rencontrés jusqu'ici chez les bactéries acétifiantes. Ceux-ci sont de nature si différente, que certains d'entre eux, quand on néglige l'acétification, pourraient servir à créer d'autres groupes physiologiques de bactéries. C'est ainsi p. ex. que plusieurs variétés de *B. xylinum* pourraient être rapportées au groupe physiologique des „bactéries mucipares", qui toutefois devrait renfermer aussi de nombreuses autres formes de bactéries qui ne sont pas acétifiantes. D'autres caractères, auxquels on reconnaît actuellement une grande importance dans la division en espèces des bactéries acétifiantes sont, à ce que l'expérience m'a appris, si extrêmement variables et tellement sous la dépendance des conditions externes, que je n'ai pu en faire usage pour caractériser ni les variétés ni les espèces. J'ai peu à peu appris à reconnaître comme un excellent caractère de distinction la propriété de former des voiles à la surface des liquides nutritifs, ou l'absence de cette propriété [1]).

[1]) Des voiles peuvent être formés à la surface de liquides en fermentation, ou en général de liquides acides alcooliques, par quatre groupes différents d'organismes. On distingue, d'après Nägeli, très rationnellement les types suivants:

1° des voiles provenant de diverses formes de *Saccharomyces mycoderma* (Kahmhäute).

2° des voiles provenant de diverses formes de *Saccharomyces sphaericus* (Essigaetherhäute).

3° des voiles provenant de diverses formes de *Saccharomyces torula* (Torulahäute).

4° des voiles provenant de bactéries acétiques (Essighäute).

Sur des liquides alcalins ou neutres, avec ou sans alcool, divers autres microbes peuvent former des membranes, dont les plus connues sont celles des bactéries du foin, formées sur une infusion de malt ou de foin. Les diverses espèces d'*Oïdium* et d'*Endomyces* appartiennent aussi aux microbes membranogènes typiques, p. ex sur le lait.

Aussi ai-je continué mes recherches dans ce sens, et j'ai cherché les substances nutritives naturelles ou artificielles qui fussent les plus propres à donner à cet égard des résultats constants.

Je reconnus ensuite que divers sucres, surtout le sucre de canne, appartiennent aux meilleurs réactifs propres à distinguer les diverses espèces de bactéries acétifiantes. Car celles-ci ne sont pas seulement très différentes par leur propriété de former aux dépens de sucre un acide spécial, l'acide gluconique — propriété étudiée par M. Boutroux et plus en détail par M. Brown — mais encore par les grandes différences, aisément reconnaissables, dans le développement, qui distinguent les espèces en présence de sucre. Ce qui est très remarquable, c'est le plus ou moins de facilité avec laquelle les espèces forment aux dépens de sucre, un mucilage ou de la cellulose. Ce sont surtout le saccharose et le glucose, mélangés de peptone ou d'asparagine comme nourriture azotée, qui peuvent donner des cultures très volumineuses. Il est facile de montrer qu'il peut à cette occasion prendre naissance de la cellulose pure; et M. Brown en a fourni la preuve probante chez le *B. xylinum*, ainsi nommé à cause de la couche cellulosique résistante, souvent très coriace, qui constitue en grande partie la membrane formée par ces bactéries à la surface des liquides appropriés. Sèche, cette membrane acquiert les propriétés d'un papier très fin, très blanc, mais pas très résistant [1]).

Outre chez le *B. xylinum*, la présence d'une substance de nature cellulosique se laisse constater chez de nombreuses variétés du *B. rancens* et du *B. Pasteurianum*. Mais dans les deux cas la substance cellulosique est de nature plus molle que chez le *B. xylinum*, et fait que, surtout chez certaines variétés du *B. rancens*, il se forme sur les liquides nutritifs appropriés un mucilage bactérien véritable. C'est à un pareil mucilage qu'il faut attribuer certaines formes de „bière filante"; c'est une raison analogue qui explique aussi la dégénérescence mucilagineuse du tan dans les tanneries; peut être aussi dans certains cas le „vin filant" [2]). Malgré que ce mucilage n'est que fort peu développé chez le

---

[1]) Un fabricant de vinaigre de mes amis en a fait faire des cartes de visite.

[2]) Le fait que les maladies appelée „bière filante" et „vin filant" ne peuvent être attribuées que rarement aux bactéries acétifiantes tient à ce que ces liquides sont ordinairement trop pauvres en oxygène pour permettre le développement de ces bactéries, qui sont énergiquement aérophiles. Aussi ces maladies sont-elles provoquées d'habitude par des ferments plus ou moins anaérobies, surtout par certains ferments lactiques mucipares.

B. Pasteurianum, il n'y a pas de doute qu'il existe cependant, et c'est à cela qu'il faut attribuer la réaction bleue de l'iode. J'ai eu quelque peine à établir ce dernier fait. Je reconnus bientôt qu'il ne peut être question de granulose, car la coloration bleue ne prend pas naissance par l'iode seul, mais réclame en même temps la présence d'acide iodhydrique: d'autre part, le mucilage bleuissant n'est pas attaqué par la diastase. Comme dans la préparation microscopique les corps bactériens prennent une teinte brune, tandis que les intervalles deviennent bleus, il fallait se demander si le corps bleuissant devait être considéré comme membrane cellulaire solide ou comme mucilage sécrété sous forme liquide. Pour décider ce point, j'essayai de séparer le corps bleuissant des bactéries par diffusion. L'étude détaillée des cultures sur gélatine de certaines variétés du *B. Pasteurianum*, qui en présence du saccharose forment une grande quantité du corps bleuissant, m'a montré que cela est en effet possible: le mucilage diffuse, quoique lentement, jusqu'à une assez grande distance, dans la gélatine et l'agar. Les réactions que l'on peut donc observer avec le mucilage en totale absence de bactéries ont conduit à la certitude que ce corps est une modification particulière de la cellulose, qui, il est vrai, est unique par sa diffusibilité, mais rappelle cependant à beaucoup de points de vue les membranes cellulaires des graines de diverses Légumineuses, de la capucine etc., chez lesquelles l'iode et un peu d'acide produisent également une coloration bleue intense. La diastase n'a aucune influence. Le mucilage du *B. Pasteurianum* a moins de rapports avec la substance de la paroi des asques des Lichens et la paroi des spores du *Schizosaccharomyces octosporus*, car ces dernières substances ressemblent à la granulose, se colorent directement en bleu par l'iode pur et sont décomposés par la diastase, ce qui est également vrai de la granulose du *Granulobacter*. De tout cela il résulte que notre bactérie acétique produit un mucilage, qui il est vrai a quelque analogie avec les formes déjà connues de la cellulose, mais en diffère cependant assez pour qu'on puisse la considérer comme une nouvelle modification.

Comme le *B. xylinum* est suffisamment caractérisé par la production volumineuse de cellulose et le *B. Pasteurianum* avec ses diverses variétés par la manière de se comporter en présence d'iode, on devra chercher d'autres caractères pour distinguer entre elles les bactéries du vinaigre de bière, *B. rancens* et celles du vinaigre de copeaux, *B. aceti*.

Les deux caractères suivants se sont surtout montrés propres à cet

objet. D'abord la manière de se comporter envers le saccharose, en second lieu la propriété de fabriquer oui ou non un voile sur un liquide nutritif de la composition suivante, dans lequel l'eau de distribution ne peut pas être remplacée par de l'eau distillée:

100	d'eau
3	d'alcool
0,05	de phosphate d'ammoniaque
0,01	de chlorure de potassium [1]).

Il est remarquable que, comme l'a trouvé M. Hoyer, l'alcool ne peut satisfaire les besoins en carbone des bactéries acétiques, ce que peuvent au contraire l'acide acétique, les acétates, le glucose, ainsi que la substance organique que renferme l'eau de distribution. C'est précisément pour cette raison que l'eau de distribution peut seulement être remplacée par l'eau distillée si l'on ajoute à cette dernière une matière carbonée appropriée, de préférence un peu d'acide acétique.

Quant à l'action du saccharose, dont je parlerai maintenant en premier lieu, voici ce que j'ai trouvé: le *B. aceti* forme sur la bière gélatinée, renfermant environ 10% de saccharose, des colonies très volumineuses, consistant en une masse semi-liquide mucilagineuse, qui finalement peut découler de la gélatine comme un liquide très trouble. A cette occasion le saccharose est interverti. Au contraire les diverses variétés de *B. rancens* (qui n'intervertissent pas le saccharose) ou se comportent indifféremment, au point de vue de la croissance, envers le saccharose, ou sont même entravées par cette substance dans la sécrétion de mucilage [2]). Pour employer ce caractère de distinction entre le *B. aceti* et le *B. rancens*, il est nécessaire de comparer ces bactéries entre elles sous la forme de stries, soit sur bière gélatinée, soit sur bière gélatinée avec sucre de canne. Ceci est nécessaire parce que parmi les variétés du *B. rancens*, il y en a quelques-unes qui donnent des colonies volumineuses sur bière

---

[1]) Ce liquide donne après ébullition et refroidissement un précipité de phosphate de calcium. Pour empêcher ceci, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique ou d'acide phosphorique, jusqu'à ce que le précipité disparaisse.

[2]) Les formes du *B. Pasteurianum* se comportent comme le *B. rancens*, à l'exception d'une variété qui ne vit que submergée (c'est-à-dire ne formant pas de membrane), que je nomme *B. Pasteurianum* var. *colorium*, et dont le développement est peu, mais distinctement favorisé par le saccharose. M. Hoyer donnera de plus amples détails sur l'interversion du sucre de canne.

gélatinée mélangée de saccharose, et ne se laissent pas immédiatement distinguer du *B. aceti*. Toutefois ces variétés croissent tout aussi bien sur la bière gélatinée sans saccharose, sur laquelle le *B. aceti* ne végète que très lentement; si bien qu'une seule expérience, tout au plus deux, permettent de décider à laquelle des deux espèces on a affaire.

Cependant la différence entre les *B. aceti* et *B. rancens* est bien celle qui convient à deux „bonnes espèces", c'est-à-dire qu'elle n'est pas déterminée par une propriété unique, mais par plusieurs propriétés. Et je me trouve ainsi amené à considérer les rapports entre nos espèces et le liquide nutritif artificiel dont on trouve la composition pag. 186. Voici les faits remarquables que l'on observe: le *B. aceti* se développe parfaitement bien dans ce liquide, y forme des voiles vigoureux et cohérents et transforme aisément l'alcool en acide acétique. Le *B. rancens* au contraire ne se développe pas du tout, et le *B. Pasteurianum* se conduit tout à fait comme le *B. rancens*; c'est ce que fait aussi le *B. xylinum*.

La découverte de ce caractère m'a fait comprendre bien des choses au point de vue de la distinction spécifique entre les bactéries acétiques. La séparation du *B. aceti* des autres espèces était maintenant extrêmement facile, et de même la découverte de cette espèce dans la „mère du vinaigre" flottant sur la bière, qui consiste en *B. rancens*, mais renferme souvent quelques germes isolés de *B. aceti*. Je pus démontrer par la même occasion que les bactéries acétiques au moyen desquelles Pasteur a fait ses expériences classiques sur la nutrition azotée, ne peuvent être autres que les bactéries de l'acétification rapide. En effet, le liquide de Pasteur avait la même composition que le mien. Il en résulte que les bactéries de l'acétification rapide doivent être considérées comme le *B. aceti* Pasteur, et que les bactéries du vinaigre de bière n'ont pas été étudiées par cet auteur, ou seulement par hasard et sans qu'il s'en fût aperçu. En poursuivant l'étude des facteurs produisant la différence des diverses formes sous ce rapport, j'ai trouvé que la nutrition azotée est ici la cause principale. En effet, avec de l'acide acétique comme source de carbone, les bactéries de l'acétification rapide peuvent aisément emprunter leur azote aux sels ammoniacaux; tandis que les bactéries du vinaigre de bière doivent trouver dans le substratum nutritif des peptones, attendu qu'en présence d'acide acétique elles ne peuvent emprunter l'azote nécessaire ni aux nitrates, ni aux sels ammoniacaux, ni aux amides. Le *B. Pasteurianum* se conduit au point de vue des besoins d'azote comme le *B. rancens*, tandis que le *B. xylinum* ne peut pas, il est vrai,

avec la même source de carbone, prendre l'azote aux combinaisons ammoniques, mais bien aux peptones et aussi aux amides.

L'azote des peptones n'est pas seulement assimilé par les bactéries du vinaigre de bière, mais encore très bien par les bactéries de l'acétification rapide. C'est là dessus que repose le fait que ces dernières peuvent former aussi des membranes sur la bière. Mais si on laisse les bactéries du vinaigre de bière en concurrence avec les premières, ce sont les organismes de la bière qui l'emportent. On peut ainsi réussir à faire dominer le *B. rancens* après avoir ensemencé de la bière stérilisée d'un mélange de cette espèce avec le *B. aceti*.

M. Rueb à Rotterdam a eu l'obligeance de me laisser contrôler ces résultats en grand dans sa fabrique de vinaigre très bien montée. Nous ne pûmes qu'à grand' peine obtenir de chétives membranes du *B. aceti* sur le liquide destiné à la fabrication du vinaigre de bière [1]). Bientôt d'ailleurs ces dernières bactéries furent, malgré toutes les précautions, supplantées par les bactéries du vinaigre de bière, qu'il n'y a pas moyen d'éliminer [2]).

Les bactéries acétiques dont je me suis servi dans ces expériences ont été isolées des copeaux d'une cuve d'acétification [3]); je les reconnus comme des organismes acétifiants très énergiques, quand on les cultive sur le liquide renfermant de l'alcool et du phosphate ammonique; ils y forment avec grande facilité des voiles d'un blanc de neige, cohérents. Comme les bactéries du vinaigre de bière ne se développent pas du tout sur ce milieu, le concurrence ne peut permettre qu'aux bactéries de l'acétification rapide d'y végéter.

Poursuivant ces recherches, j'ai examiné la manière dont se comportent les diverses espèces en présence de sels ammoniacaux comme source

---

[1]) Un moût clair, préparé au moyen de malt et de seigle, non bouilli, mais soumis immédiatement à la fermentation, puis transformé en vinaigre de bière par ensemencement artificiel d'une bactérie du type *rancens*. Dans cette industrie essentiellement hollandaise, longtemps avant que Pasteur ne découvrît les bactéries acétiques et n'édifiât là-dessus une nouvelle méthode de fabrication du vinaigre, cette „nouvelle méthode" avait donc déjà trouvé son application pratique.

[2]) J'ai nommé *B. rancens* var. *zythi* la bactérie industrielle du vinaigre de bière.

[3]) Sur les copeaux se rencontrent deux formes du *B. aceti*. La forme principale, *B aceti*, est immobile la variété est un microcoque mobile, que je nomme *B. aceti* var. *agile*.

d'azote, quand on leur offre comme nourriture carbonée non seulement de l'acide acétique ou des acétates, mais en outre du glucose, du saccharose, de la mannite ou de la glycérine. Dans ces conditions, les besoins d'azote se modifient totalement. C'est ainsi que p. ex. les *B. rancens* et *B. xylinum*, en présence de glucose, empruntent aussi leur azote aux sels ammoniacaux, et même, quoique plus difficilement, aux nitrates. Nous nous trouvons donc conduit à ce résultat remarquable, que la nature chimique de la source d'azote assimilable est déterminée par la nature de la nourriture carbonée. Les démonstrations plus détaillées de ce fait seront fournies dans le travail de M. Hoyer.

Je ferai remarquer en terminant que la concurrence, telle que j'en ai fait usage pour distinguer les bactéries de l'acétification rapide de celles du vinaigre de bière, nous fournit un moyen général et trop peu apprécié jusqu'ici, de distinguer des espèces voisines, aussi quand elles appartiennent à des groupes de microbes tout autres que celui des bactéries acétiques.

ÉTUDES SUR LES BACTÉRIES ACÉTIFIANTES

PAR

D. P. HOYER.

I. Description des espèces et variétés de bactéries acétifiantes.

Après que Pasteur eût reconnu en 1862 les bactéries acétifiantes comme les agents de la fermentation acétique, il s'écoula de longues années avant que nos connaissances relativement à ces organismes fissent des progrès sensibles. Ce n'est que dans ces tout derniers temps que les auteurs ont de nouveau accordé leur attention à ce groupe de microbes, et qu'ils ont pu réellement mieux approfondir leurs propriétés morphologiques et physiologiques. Malheureusement, ces recherches ont amené la découverte, dans la nature, d'un si grand nombre de variétés de bactéries acétiques, que si l'on continue dans la voie actuelle, si l'on donne à chaque variété une nouvelle dénomination spécifique, on arrivera au bout de peu de temps à un véritable chaos de noms.

C'est pour remédier à cet ordre de choses que M. Beijerinck a proposé [1]) de distinguer quatre espèces bien nettement caractérisées, et de leur adjoindre comme variétés les formes qui s'en écartent. Je conserverai aussi dans le présent travail cette subdivision, sauf que je réunirai en un seul groupe les deux espèces *B. rancens* et *B. pasteurianum*, le groupe des *bactéries du vinaigre de bière*. En effet, les deux espèces concordent dans toutes leurs propriétés, sauf celle-ci, que le *B. pasteurianum* peut dans certaines conditions se colorer en bleu par l'iode, ce qui chez le *B. rancens* n'arrive jamais.

Outre ces deux espèces, que l'on rencontre surtout dans la bière,

---

[1]) Voir le travail précédent.

M. Beijerinck distingue encore le *B. aceti*, agent de l'acétification rapide, et le *B. xylinum*, qui provoque surtout la désacétification du vinaigre de copeaux.

Les méthodes suivies pour distinguer ces espèces entre elles sont les suivantes. Deux d'entre elles sont dues à M. Beijerinck; j'ai pu y ajouter une troisième.

1°. On cultive les organismes dans une solution d'alcool (3 %), de phosphate de potassium et d'ammonium dans de l'eau de distribution. Seul le *B. aceti* se développe dans cette solution;

2°. On cultive sur bière gélatinée, additionnée de saccharose. Le sucre a pour effet une croissance mucilagineuse des *B. aceti* et *B. xylinum*, tandis que les espèces du vinaigre de bière, ou bien ne donnent jamais de matière mucilagineuse, ou en donnent déjà en l'absence de sucre de canne;

3°. On cultive dans l'eau de levûre additionnée de 5 % de saccharose. Les *B. aceti* et *B. xylinum* intervertissent le sucre de canne [1]), et se laissent donc aisément déceler au moyen de la liqueur de Fehling.

Cette troisième méthode a l'inconvénient d'être un peu plus difficile dans l'application, attendu que l'eau de levûre a déjà dès le début un léger pouvoir réducteur. Elle a en revanche l'avantage de donner beaucoup plus rapidement que les deux méthodes précédentes des résultats certains.

Pour établir un parallèle avec les résultats obtenus par d'autres auteurs, je donne ci-dessous un tableau, indiquant comment à mon avis on peut subordonner aux trois espèces que nous considérons les formes décrites jusqu'ici par les divers auteurs.

I. Bactéries du vinaigre de bière.

A. *Bacterium rancens*, Beijerinck.
B. aceti, Hansen. [2])
B. aceti, Brown. [3])

---

[1]) Il s'agit bien réellement ici d'une interversion et non d'une formation d'acide réducteur, comme il résulte du fait que le produit formé est assimilé par le *S. mycoderma*, ce qui est constaté pour le sucre interverti, mais non pour l'acide gluconique.

[2]) Résumé des *Meddel. fra Carlsberg Laboratoriet*, I, p. 96, 1876; III, p. 182, 1894.

[3]) *Journ. Chem. Soc.* XLIX, p. 172, 1886.

B. acetosum, HENNEBERG. [1])
B. oxydans, „ [2])
B. industrium, „
Termobacterium aceti, ZEIDLER. [3])

B. *Bacterium pasteurianum*, HANSEN.
B. pasteurianum, „ [4])
B. Kützingianum, „

II. *Bacterium aceti*, PASTEUR.
B. aceti, PASTEUR. [5])
B. acetigenum, HENNEBERG. [6])
B. adscendens, „ (?).

III. *Bacterium xylinum*, BROWN.
B. xylinum, BROWN. [7])
B. xylinum, BERTRAND. [8])
Leuconostoc Lagerheimii, LUDWIG. [9])

Dans les recherches ici décrites j'ai isolé de chacune de ces trois espèces une ou plusieurs variétés, dont je commencerai par donner la description.

Des variétés du *B. rancens*, j'en décrirai d'abord une que je considère comme typique pour le groupe entier, et que je nommerai simplement, dans la suite, *B. rancens*. Cette forme fut isolée d'une bière à fermentation haute. Sur la bière, cette variété forme une membrane sèche, ridée, remontant le long des parois du vase. Dans les cultures âgées, cette membrane descend facilement au fond, tandis que le liquide reste assez clair. Au microscope, la membrane se montre composée de courts bâtonnets, souvent réunis en longues chaînes. Les stries du *B. rancens* sur bière gélatinée donnent des colonies sèches et minces; sur le moût gélatiné au contraire elles sont larges et mucilagineuses, et caractérisées en outre

---

[1]) *Centr. f. Bakt.*, 2e Abt. III, p. 224, 1897.
[2]) *Deutsche Essigindustrie*, II, 1898.
[3]) *Centr. f. Bakt.*, 2e Abt., II, p. 729, 1896.
[4]) Résumé des *Meddel.*, etc. l. c.
[5]) Etudes sur le vinaigre. p. 60, 1888.
[6]) *Deutsche Essigindustrie*, l. c.
[7]) *Journ. Chem. Soc.* XLIX, p. 432, 1886.
[8]) *Compt. rend.*, T. CXXII, p. 900, 1896.
[9]) *Centr. f. Bakt.* X, p. 10, 1881; XVI, pp. 58 et 905, 1894 et 2e Abt. II, p. 337, 1896. — *Deutsche bot. Monatsschr.* VIII. N°. 5 et 6, 1890. — *Revue mycologique*, CLV, 1896.

par des prolongements en forme de plaques. Si l'on inocule du moût gélatiné en partant de ces prolongements et qu'on ensemence ensuite de la bière aux dépens des prolongements formés sur le moût, les bactéries se développent bien et la bière devient fortement acide. Seulement il n'y a aucune formation de membrane, de telle sorte que des circonstances d'ordre interne, provisoirement inconnues, ont fait naître une variété nouvelle, qui offre déjà une grande analogie avec la forme que je décrirai ci-dessous sous le nom de *B. rancens* var. *mucíparum*.

Si l'on laisse les cultures dans les divers liquides nutritifs (bière, moût, eau de levûre), ou si l'on élève la température jusque vers 40° C., les bactéries changent de forme, comme cela arrive souvent chez d'autres espèces, et donnent ce qu'on nomme des formes d'involution.

Ces mêmes changements de forme s'observent d'ailleurs après addition aux substances nutritives de certaines combinaisons chimiques. Les meilleurs résultats furent obtenus dans mes expériences par l'addition à la bière d'acide acétique jusqu'au titre 12, [1]) ou d'acide chlorhydrique jusqu'au titre 3,5, tandis que l'acide tartrique jusqu'au titre 7,5 se montre bien moins actif, mais donne toutefois des résultats analogues. Récemment M. Henneberg [2]) a obtenu des formes anormales pareilles par l'addition de certains sels et d'alcool éthylique à haute concentration.

Une variété que j'ai nommée *B. rancens* var. *zythi* [3]) et que j'isolai d'une membrane flottant à la surface d'une cuve à vinaigre de bière [4]), se rapproche beaucoup de la variété précédente par l'aspect de la membrane; seulement celle-ci est encore un peu plus sèche et descend encore plus aisément au fond.

Sur la bière gélatinée cette variété donne une strie mate et mince, sur le moût gélatiné une strie très large, mate et humide. Le *B. rancens* var. *zythi* se distingue par un pouvoir d'oxydation très énergique envers l'alcool comme envers l'acide acétique, et par la production d'une grande quantité de gomme en présence de glucose.

Une variété, isolée d'une bière à abondante fermentation basse, le *B.*

---

[1]) Le titre acidimétrique donne le nombre de cm.³ d'une solution normale d'hydroxyde de potassium, qui neutralise 100 cm.³ du liquide.

[2]) *Centralbl. f. Bakt.* 2e Abth. IV. p. 14. 1897.

[3]) Zythium, nom latin de la bière d'orge en Egypte.

[4]) Je dois ces matériaux et d'autres encore à M. Rueb, vinaigrier à Rotterdam, que je tiens à remercier ici bien sincèrement.

rancens var. *celiae* [1]), forme une membrane beaucoup plus humide. Cette membrane ne flotte pas à la surface, mais un peu au-dessous.

Elle est mucilagineuse et marbrée et montre une tendance prononcée à descendre au fond. Si l'on cultive cette variété dans un ballon renfermant de la bière, il n'y a aucune formation de membrane, mais la bactérie se développe en profondeur.

Une strie sur bière gélatinée était droite sur les bords, trouble, mucilagineuse et très volumineuse. Au microscope, cette culture se montre constituée de bâtonnets courts et épais, dont certains sont réunis deux à deux. Ce mode de croissance a beaucoup d'analogie avec celui du *Termobacterium aceti* de ZEIDLER et du *B. oxydans* de HENNEBERG, qui diffèrent très peu l'un de l'autre.

Les variétés qui donnent naissance à une membrane humide font en quelque sorte la transition entre les variétés caractérisées par une membrane sèche et celles qui ne forment pas de voile, ou si peu que cette formation est toute secondaire. Chez ces formes le liquide devient toujours trouble dans toute sa masse en suite du développement bactérien. Ici se range, outre les *Termobacterium aceti* et *B. oxydans*, la forme que j'ai pu isoler de forte bière à fermentation basse, le *B. rancens* var. *muciparum*, qui ne forme que tardivement dans les gobelets cylindriques au moment où l'acétification va cesser, une mince membrane. Dans les ballons cette membrane ne se forme jamais. La croissance sur bière gélatinée est bien plus lente que chez les autres variétés; les colonies sont petites et sèches; examinées au microscope, elle se montrent constituées de bâtonnets courts, légèrement rétrécis vers le milieu. Sur le moût gélatiné, le développement est un peu plus important que sur la bière gélatinée, mais n'atteint cependant pas celui des autres variétés.

Le *B. pasteurianum* HANSEN [2]) se caractérise par ce que sous l'action de l'iode mélangé d'acide iodhydrique, son mucilage se colore en bleu.

On en connaissait jusqu'ici deux variétés, découvertes l'une et l'autre par HANSEN et décrites par lui sous les noms spécifiques *B. pasteurianum* et *B. Kützingianum*. Comme d'autres auteurs n'ont pas isolé cette espèce, on pourrait être tenté de croire qu'elle n'est pas généralement

---

[1]) Celia, nom latin de la bière d'orge en Espagne.

[2]) HANSEN, Résumé des *Medd. fr. Carlsb. Labor.* I. p. 96. 1879 et III. p. 182. 1894.

répandue dans la nature; cependant mes recherches m'ont appris que si elle n'est pas aussi universellement présente que le *B. rancens*, cette espèce se rencontre très généralement dans les bières que j'ai examinées. J'en ai isolé diverses espèces, que je me propose de décrire brièvement.

La première variété, que j'appellerai *B. pasteurianum* tout court, a été isolée d'une bière forte, à fermentation basse. Sa croissance sur bière et sur moût gélatinés se rapproche de celle de la forme principale du *B. rancens*. Les cellules développées sur bière gélatinée sont de très courts bâtonnets, le plus souvent réunis deux à deux. L'iode donne ici une coloration bleue plus intense que chez toute autre variété. Une strie sur gélatine se colore elle-même en bleu par l'iode, mais développe en vieillissant des prolongements en plaque, qui ne bleuissent pas. De nouvelles stries sur bière gélatinée, provenant de ces prolongements, ne se colorent pas davantage par l'iode. La propriété la plus caractéristique du *B. pasteurianum* s'est donc effacée et il a pris naissance une variété nouvelle, que l'on ne peut plus distinguer du *B. rancens*, même après qu'elle a été transportée sur le moût gélatiné. Ceci est d'autant plus remarquable que si l'on ensemence directement du moût gélatiné au moyen de la forme principale, les prolongements se développent en bien plus grand nombre, et bleuissent cependant par l'iode [1]).

La deuxième variété, que j'appelle *B. pasteurianum* var. *variabile* se conduit de tout autre manière. J'ai isolé cette forme de bière à fermentation haute. Le développement sur bière et moût gélatinés a beaucoup d'analogie avec celui du *B. pasteurianum*. Les cellules consistent en courts bâtonnets non soudés. Quand les cultures par strie de cette variété sont âgées de quelques jours, apparaissent diverses colonies qui ne bleuissent plus par l'iode, et dont le nombre, tant que dure le développement, augmente, tandis que celui des colonies bleuissantes diminue, sans toutefois disparaître tout à fait. Si l'on fait une nouvelle strie en partant d'une colonie qui ne bleuit plus, la culture qui en résulte se colore de nouveau par l'iode. Il n'est donc pas question ici d'une variation héréditaire.

Voici comment j'ai trouvé l'explication de ce phénomène. Je préparai sur bière gélatinée une culture composée de colonies très peu

---

[1]) Voici donc un des rares exemples de l'apparition d'une variété constante, due à une influence directe du substratum nutritif.

rapprochées; j'abandonnai la culture à elle même pendant un temps assez long; puis je la recouvris partiellement d'une solution d'iode. Certaines colonies bleuirent, tandis que d'autres restèrent incolores. Je tâchai alors de distinguer les deux espèces de colonies dans la portion non traitée par l'iode, ce qui avec quelque exercice réussit assez bien, et je fis des unes et des autres des stries sur bière gélatinée. Les stries provenant des colonies „incolores" se développèrent très bien et se colorèrent par l'iode au début; les stries des colonies bleuissantes au contraire ne montrèrent aucun développement. Cette expérience put être répétée avec un résultat identique, de telle sorte que les colonies bleuissantes meurent avant qu'elles n'aient perdu leur pouvoir bleuissant.

Outre ces deux variétés, j'en ai isolé encore une troisième de l'eau de canal, *B. pasteurianum* var. *agile*, qui au point de vue de la réaction iodée se rapproche de la variété *variabile*, tandis qu'elle s'en écarte par ce que les cellules ont une motilité propre.

Toutes les variétés précédentes du *B. pasteurianum* forment des voiles; M. Beijerinck a découvert une forme plus aberrante qui n'en forme pas, et se rapproche donc du *B. ranceus* var. *muciparum*. Cette forme se trouve assez rarement dans les dépôts des bières à fermentation haute, et n'aurait donc jamais pu être découverte dans les préparations microscopiques colorées par l'iode, parce que les cellules non bleuies y masquent par leur grand nombre les quelques bactéries bleuissantes. Il en est autrement sur les substratums solides, où l'on peut découvrir entre mille colonies une seule colonie bleuissant par l'iode, et d'où l'on peut l'isoler du reste. C'est même ce qui a conduit à sa découverte.

Vu l'étroite parenté entre *B. aceti* et *B. xylinum*, je donnerai simultanément la description de ces deux espèces.

Si l'on isole par la méthode ordinaire de culture sur gélatine de vinaigre de copeaux les bactéries qui y vivent, on obtient un mélange de diverses formes appartenant les unes au *B. xylinum* et intermédiaires entre celui-ci et le *B. aceti*; en outre diverses bactéries qui, cultivées en milieu liquide, n'acétifient pas l'alcool. On est donc dans le doute si l'on a affaire à des bactéries acétiques; ce sont probablement des formes dégénérées du *B. aceti*. L'agent de l'acétification rapide, le *B. aceti* lui-même, ne s'obtient pas ou s'obtient difficilement par cette voie. Cette espèce a été obtenue sans peine dès que le laboratoire bactériologique

de l'Ecole polytechnique de Delft eût réussi à se procurer quelques copeaux d'une cuve d'acétification rapide [1]).

Aussitôt que la biologie de cette espèce fût quelque peu éclaircie, il y eut moyen de l'isoler du vinaigre lui-même. Cependant les cultures sur bière gélifiée ne donnent que quelques rares colonies du *B. aceti* parmi beaucoup d'autres formes. Il semble donc que les agents de l'acétification rapide demeurent adhérents aux copeaux et ne s'en détachent que par exception.

Dans la fabrication du vinaigre de vin, le vin auquel on a déjà préalablement ajouté un peu de vinaigre tombe goutte à goutte sur des queues de raisins secs [2]). C'est donc un procédé très analogue à celui des copeaux. J'ai tâché d'isoler des bactéries vivant sur ces tiges le *B. aceti*; je rencontrai des variétés dont la plupart doivent être rapportées au *B. xylinum*; quelques-unes aussi au *B. aceti*.

Outre du vinaigre de copeaux, le *B. xylinum* fut encore isolé de l'eau des canaux de Delft; à ce que j'ai appris, on le trouve aussi dans diverses brasseries allemandes.

J'ai essayé à diverses reprises de découvrir le *B. aceti* dans la bière spontanément devenue acide, mais toujours sans résultat. Cette espèce semble donc ne se trouver que rarement ou jamais dans la bière, et nous nous expliquerons plus tard pourquoi ceci n'est guère étonnant.

Je me bornerai dans ma description uniquement aux espèces dont j'ai fait usage dans la suite de mes recherches: *B. aceti*, isolé des copeaux de vinaigrerie, et *B. xylinum*, provenant d'eau de canal. Ces deux espèces se trouvaient dans la collection du laboratoire bactériologique de Delft.

Le *B. aceti* Pasteur [3]) forme sur la bière un voile très mince, qui prend naissance beaucoup plus tard que chez les bactéries du vinaigre de bière. La strie sur bière ou moût gélifiés est blanc jaunâtre et sèche à sa surface; elle est formée de bâtonnets courts immobiles, fréquemment

---

[1]) Il n'est pas commode de se procurer ces copeaux, parce que les cuves restent en usage pendant des années et qu'on ne les ouvre pas dans cet intervalle. Le laboratoire doit ces précieux matériaux à MM. Knuttel et Schagen van Leeuwen, fabricants de vinaigre à Delft.

[2]) Ces queues me furent gracieusement procurées par M. Ruer à Rotterdam.

[3]) Pasteur. Etudes sur le vinaigre, p. 60. 1868. — Beijerinck, ci-dessus.

articulés en longues chaînes. En présence de sucre de canne, il se forme sur bière gélatinée des colonies mucilagineuses et beaucoup plus grandes.

La végétation du *B. xylinum* Brown [1]), tant sur substratum solide que sur milieu liquide, diffère complètement de celle des bactéries acétiques dont il a été question jusqu'ici. Sur gélatine, cet organisme forme une masse sèche et coriace, très difficile à diviser. Sur les liquides nutritifs, il forme un voile humide, muqueux au début, plus tard résistant et coriace [2]).

La forme des cellules ressemble parfois à celle des autres bactéries acétifiantes, mais souvent on observe de très grands bâtonnets allongés, qui peuvent se dilater en donnant les formes les plus étranges.

Le *B. xylinum* diffère de toutes les autres bactéries acétifiantes par ce que la membrane donne les réactions de la cellulose: bleuissement par l'iode après action de l'acide sulfurique ou du chlorure de zinc. Chez les autres formes de ce même groupe physiologique la membrane consiste en une modification de la cellulose.

Outre la propriété de transformer l'alcool en acide acétique, le *B. xylinum* possède à un haut degré le pouvoir d'oxyder l'acide acétique avec production d'anhydride carbonique et d'eau. Comme cette espèce se rencontre fréquemment dans le vinaigre de copeaux, elle doit être considérée comme l'agent principal de la diminution de titre du vinaigre.

Le *B. aceti* et le *B. xylinum* ont l'un et l'autre la propriété, commune à toutes les bactéries acétifiantes, de transformer sans peine le glucose en acide gluconique; le *B. xylinum* a acquis de plus une certaine notoriété par son pouvoir d'oxyder la sorbite à l'état de sorbose et la mannite à l'état de lévulose.

---

[1]) Brown. *Journ. Chem. Soc.* XLIX, p. 432. 1886.

[2]) La résistance de cette membrane, surtout chez les cultures âgées, fait qu'il est difficile de confectionner de bonnes préparations microscopiques de cette espèce.

II. Respiration et nutrition.

Quand on fournit aux bactéries de la nourriture en quantité suffisante pour qu'elles se multiplient, il n'en résulte pas encore qu'elles puissent remplir, aux dépens de cette nourriture, toutes leurs fonctions physiologiques. Si l'on ensemence p. ex. de la bière privée d'alcool au moyen des bactéries acétifiantes, celles ci se développeront, mais sans produire de l'acide acétique, car le corps qui peut seul lui donner naissance, l'alcool, fait défaut.

Inversément on peut se figurer que dans une simple solution aqueuse d'alcool, où l'on introduit des bactéries acétifiantes, il se formera de l'acide acétique sans qu'il y ait développement; de même que de la levûre de bière peut fabriquer de l'alcool dans une solution aqueuse de sucre, sans que les cellules s'y multiplient.

La nourriture des bactéries acétifiantes peut donc être d'une double nature:

1° celle qu'il faut pour le développement des bactéries: nourriture *génétique* [1]);

2° celle qui est exclusivement destinée à subir un processus de transformation déterminé: nourriture *zymotique*.

Cette distinction entre la nourriture génétique et zymotique a une importance spéciale au point de vue de mes recherches. J'ai en effet trouvé qu'en l'absence de nourriture zymotique les bactéries acétifiantes sont capables de végéter, et qu'inversément elles peuvent décomposer la nourriture zymotique alors même que la nourriture génétique fait défaut.

La possibilité n'est d'ailleurs pas exclue qu'une substance appartienne à la fois à ces deux catégories de nourriture. Nous verrons que tel est le cas pour le glucose; ce qui montre en même temps que les bactéries acétifiantes se comportent à l'égard du glucose comme la levûre de bière. Je montrerai d'autre part que l'alcool ne peut faire fonction que de nourriture zymotique; jamais les ferments acétiques n'y végètent.

On conçoit que tant la nutrition génétique que la nutrition zymotique

---

[1]) Génétique à ici la même signification que le mot plastique employé par M. Beijerinck dans le cas des bactéries lumineuses. (*Arch. Néerl.* T. XXIV, 1890).

sont intimement liées aux processus de respiration. Il est donc rationnel de distinguer dans cette fonction deux facteurs, correspondant aux deux modes différents de nutrition. La respiration génétique est celle qui est exclusivement liée à la croissance et la multiplication; la respiration zymotique correspond aux transformations matérielles indépendantes de la croissance.

Il m'a semblé utile à un point de vue pratique de traiter séparément les nutrition zymotique et génétique; parlant de la respiration, je rencontrerais en voulant faire la même distinction certaines difficultés qui me font paraître préférable de ne pas en décrire séparément les deux facteurs.

Dans ce chapitre, je traiterai donc la respiration et puis la nutrition génétique, réservant à un chapitre suivant les décompositions subies par la nourriture zymotique.

Les substances qui jouent un rôle dans la respiration des bactéries acétifiantes peuvent être rapportées à deux groupes: les substances absorbées et les substances formées dans l'acte de la respiration.

Au premier groupe appartiennent les matières nutritives, tant génétiques que zymotiques, et l'oxygène.

Dans le second groupe nous distinguerons: 1° les combinaisons provenant de la nourriture génétique, entre autres l'anhydride carbonique et peut être d'autres produits éliminés au cours du développement bactérien; 2°. les combinaisons formées aux dépens de la nourriture zymotique.

Mes recherches me permettent de ranger dans ce second groupe l'acide acétique formé aux dépens d'alcool éthylique, l'acide proprionique résultant de l'oxydation de l'alcool propylique, l'anhydride carbonique produit d'oxydation de l'acide acétique. Je crois pouvoir y rapporter aussi par analogie les acides butyrique normal, isobutyrique et gluconique, formés respectivement aux dépens d'alcool butylique normal, d'alcool isobutylique et de glucose, le lévulose résultant par oxydation de la mannite, le sorbose de la sorbite et l'anhydride carbonique produit de destruction des acides lactique, malique, succinique, citrique et de leurs sels.

Auquel de ces deux groupes faut-il rapporter l'aldéhyde et l'acide succinique, qui d'après Pasteur se forment en petite quantité dans la fermentation acétique? C'est ce qui demeure provisoirement indécis.

En égard à ce qui précède, il est clair que beaucoup de ces pro-

duits de la respiration zymotique peuvent aussi être rangés parmi les produits de la respiration génétique, attendu que plusieurs substances aux dépens desquelles ils se forment appartiennent à la nourriture génétique.

Chaque fonction physiologique des bactéries acétifiantes est nécessairement accompagnée d'absorption d'oxygène et d'exhalation d'anhydride carbonique. Ces deux corps possèdent donc une si grande importance que nous ferons bien d'en dire quelques mots ici. Au contraire, tous les autres produits ne prennent naissance que dans des cas particuliers, aussi n'en parlerons-nous que dans un chapitre ultérieur.

L'étude de la respiration oxygénée avec production d'anhydride carbonique sera divisée en trois paragraphes :

1° la nécessité d'oxygène libre pour le développement ;

2° le pouvoir réducteur ;

3° l'exhalation d'anhydride carbonique.

1° Nécessité de l'oxygène libre pour le développement. On sait que les bactéries acétifiantes ne se multiplient pas dans un flacon bouché, rempli d'un liquide nutritif convenable. Il s'ensuit donc que l'air atmosphérique est indispensable à la croissance de ces bactéries. Voici une expérience qui le montre une fois de plus. Je remplis un flacon de Kühne de bière bouillie que j'ensemençai au moyen du *B. rancens* var. *mucipurum*, c'est-à-dire une variété qui vit dans la profondeur du liquide. Au bout de quatre semaines, le liquide dans la branche fermée était resté complètement clair, tandis que dans la branche ouverte il était devenu trouble. Là où l'air n'avait pas eu accès il n'y avait donc pas eu développement. Il m'a semblé inutile de démontrer que c'était bien l'oxygène libre qui faisait défaut pour permettre la végétation. Du moment d'ailleurs que les bactéries se sont développées, elles peuvent se comporter très différemment à l'égard de l'oxygène.

2° Pouvoir réducteur. Quand les bactéries acétifiantes transforment l'alcool en acide acétique, l'acide acétique en anhydride carbonique et eau, le glucose en acide gluconique, elles exercent un pouvoir oxydant et ont donc besoin d'oxygène. Il est certain que dans ces divers cas seul l'oxygène libre peut servir à l'oxydation; mais je montrerai cependant que les bactéries acétiques peuvent, au moins temporairement, se passer de cet élément.

Dans un ballon de Kühne j'introduisis de la bière bouillie, colorée

au moyen d'un peu d'indigosulfate de soude, et dans laquelle le *B. rancens* var. *muciparum* s'était déjà développé en quantité considérable. Au bout d'un jour le bleu d'indigo était déjà réduit à l'état d'indigo blanc dans la branche fermée. Quand je secouai le liquide en présence d'air, il ne reprit que très lentement la coloration bleue, si lentement même qu'au début je croyais l'indigo décomposé au lieu d'être simplement réduit. Cependant je m'aperçus qu'il n'en était pas ainsi. Je laissai le liquide se décolorer à quelques reprises, en le secouant chaque fois avec de l'air. A la fin de l'expérience l'intensité de la teinte bleue, quand on avait suffisamment secoué, était la même qu'au début, de sorte que le bleu d'indigo n'est certainement pas décomposé par les bactéries acétifiantes, mais réduit à l'état d'indigo blanc. Le fait que le liquide ne reprend que lentement sa teinte bleue primitive s'explique probablement par ce que le blanc d'indigo est emprisonné dans le corps même des bactéries, et ne s'oxyde qu'après en être sorti par diffusion. Je ferai encore remarquer, comme le montrent des expériences de coloration, que l'indigo bleu ne pénètre pas dans le corps des bactéries, de sorte qu'à ce point de vue il paraît exister une grande différence entre le bleu et le blanc d'indigo. On doit donc évidemment se figurer que le bleu d'indigo est réduit à la surface du protoplasme et absorbé sous forme d'indigo blanc.

Une autre expérience m'a appris que le bleu de méthylène se comporte de même et est réduit encore plus facilement que le bleu d'indigo, en l'absence d'oxygène, par le *B. rancens* var. *muciparum*. Il en est de même du tournesol. Ici non plus il n'est pas question de décomposition de la matière colorante, attendu qu'après agitation avec de l'air la teinte revient avec son intensité primitive. Outre un pouvoir fortement oxydant, les bactéries acétifiantes possèdent donc un pouvoir réducteur manifeste.

3°. Exhalation d'anhydride carbonique. PASTEUR a montré [1]) qu'outre de l'acide acétique, les bactéries acétifiantes produisent de l'anhydride

[1]) Etudes sur le vinaigre, p. 79. L'atmosphère de l'appareil clos avait la composition suivante: CO_2 1,17 gr.; N 98,83 gr.; O 0,0 gr.; au lieu de gr. il faut probablement lire cm.³. La vapeur d'acide acétique aura été calculée comme anhydride carbonique, mais mes expériences montrent que ce dernier corps n'occupait pas 0,5 vol. %. La formation d'anhydride carbonique a donc été démontrée par PASTEUR.

carbonique. Dans ses expériences, ce corps a pu évidemment prendre naissance des deux manières suivantes: 1°. par la respiration génétique des bactéries; 2°. par leur respiration zymotique. Dans ce dernier cas il a pu être formé aux dépens d'alcool ou d'acide acétique. PASTEUR lui-même croyait que l'anhydride carbonique doit être attribué à la croissance des bactéries, attendu qu'il ne se forme qu'en petite quantité. Il ne donne cependant pas de preuves de cette assertion.

Je tire de mes expériences les conclusions suivantes: 1°. que le développement est toujours accompagné de la production d'anhydride carbonique; 2°. que ce gaz, pendant l'acétification, prend naissance aux dépens de la nourriture zymotique, très probablement de l'acide acétique et non de l'alcool.

Ces expériences devaient être faites de telle sorte qu'il fût possible d'analyser l'air, de titrer le liquide, et de renouveler l'air ensuite, de manière à pouvoir recommencer l'expérience.

Deux ballons environ de même capacité, 590 et 490 cm³, furent fermés au moyen de bouchons de caoutchouc, et réunis par un tube de verre, allant dans les deux ballons jusqu'au fond (fig. 1). Par les deux bouchons passait un deuxième tube, plongeant dans les ballons jusque vers le milieu et fermé supérieurement au moyen d'un tube de caoutchouc et d'une pince. J'introduisis dans les ballons 400 à 450 cm.³ de liquide nutritif, ensemençai de la bactérie à étudier, et portai l'appareil dans une étuve à 30° C., les pinces étant fermées [1]). Comme les conditions étaient les mêmes dans les deux ballons, je pouvais admettre que l'acétification s'accomplirait parallèlement. Quand je me proposais donc

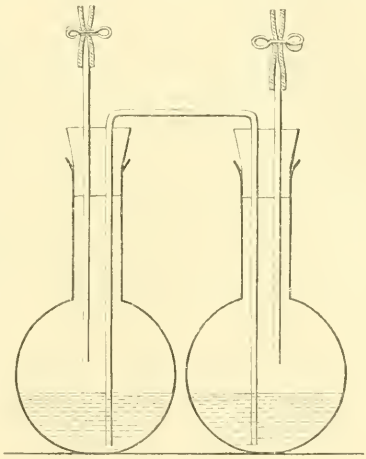


Fig. 1.

[1]) Je n'ai fait dans aucune de mes expériences de corrections de température et de pression barométrique, attendu que, comme nous le verrons ci-dessous, les erreurs qui s'attachent aux expériences d'acétification sont trop fortes pour que ces corrections puissent entrer en ligne de compte.

d'examiner l'air surmontant le liquide, il fallait ouvrir la pince de l'un des ballons, ce qui donnait libre accès à l'air, mettre l'autre ballon en rapavec la burette à analyse de gaz, et faire une prise d'air. L'atmosphère de ce dernier ballon était ainsi remplacée par un liquide tout à fait pareil à celui qui s'y trouvait déjà antérieurement, tandis que dans le premier ballon le gaz était remplacé par de l'air atmosphérique. Je déterminai ensuite le titre du liquide, et après avoir renouvelé l'air dans l'appareil, égalisé les niveaux, et fermé les robinets, l'expérience était prête à être reprise.

Le gaz récolté, le plus souvent 100 cm.^{3} ou un peu moins, fut, après avoir pris la température ambiante, analysé suivant la méthode de Hempel [1]). L'anhydride carbonique et les vapeurs d'acide acétique furent absorbées par la potasse, l'oxygène par le pyrogallate de potassium.

Pour apprendre à connaître l'influence des vapeurs d'acide acétique, je remplis partiellement les ballons d'acide acétique dilué, plaçai l'appareil dans le thermostat, et déterminai au bout de quelques heures la quantité absorbée par la potasse.

Cette quantité, pour un titre de 16 et 41, se montra être respectivement de 0,3 et 0,6 vol. %.

Comme dans mes expériences le titre acétimétrique ne dépasse jamais 41, ces dosages me permirent de calculer la quantité approchée d'acide acétique qu'il faudra défalquer. Ceci a déjà eu lieu dans les tableaux qui suivent, de sorte que les nombres donnent directement la teneur en anhydride carbonique.

A l'appui de ma thèse que la croissance de nos bactéries est toujours accompagnée de production d'anhydride carbonique, je citerai les deux séries d'expériences suivantes:

---

[1]) Hempel. Gasanalytische Methoden, 2e Aufl. pp. 114 et 158, 1890.

Appareil de la fig. 1, rempli de 450 cm³ de bière désalcoolisée.
Ensemencé le 19 janvier au moyen du *B. rancens*. Titre au début 3.

	CO_2 atmosphérique en %.	Des 21% d'oxygène initiaux il reste.	
19 janv.			Pinces fermées :
21 „	14,0	0,0	Nouvelle expér. [1])
22 „	13,1	0,0	„ „
24 „	13,8	0,0	„ „
25 „	6,1	14,5	„ „
	47,0		

Le développement avait cessé le 25 janvier; le titre était alors réduit à 2,5.

De cette expérience on conclut que le titre acidimétrique a diminué, ce qui s'explique par l'oxydation d'une trace d'acide acétique déjà présente dans la bière [2]). Ceci a pu donner naissance à une fraction de l'anhydride carbonique formé, mais non à la quantité totale, comme il résulte du raisonnement suivant.

Il a été formé en tout 47,0 vol. % CO_2 sur une quantité d'air de 355 cm³ (capacité du ballon 590, quantité de liquide 235 cm³); le poids de CO_2 formé est donc de 328,7 mgr. (le poids de 1 cm³ de CO_2 à 0° et sous 76 cm de pression étant de 1,97 mgr.).

Le titre a été réduit de 0,5, ce qui dans 235 cm³ de liquide correspond à 70,5 mgr. d'acide acétique, lesquels peuvent donner 103,4 mgr. de CO_2. L'origine des 225,3 mgr. CO_2 restants (328,7—103,4 mgr.) doit donc être expliquée autrement que par la décomposition de l'acide acétique.

Or je ne connais pas, dans la bière désalcoolisée, d'autre nourriture zymotique que cette trace d'acide acétique, et je crois donc démontré que l'anhydride carbonique prend naissance aux dépens de la nourriture génétique.

Ceci résulte aussi d'une expérience faite sur de la bière désalcoolisée et ensemencée du *B. rancens* var. *muciparum*. Des expériences que je mentionnerai plus tard me permettaient d'attendre qu'ici la production d'acide acétique ne serait accompagnée que d'une très faible oxydation de l'acide, ce qui d'ailleurs s'est trouvé confirmé.

---

[1]) „Nouvelle expérience" signifie ici et plus bas qu'après les analyses l'air fut renouvelé, les niveaux égalisés, les robinets fermés, et l'appareil reporté à l'étuve.

[2]) A. Ott, *Zeitschr. f. das ges. Brauw.* XX. pp. 540 et ssv. 1897.

Dans l'appareil déjà cité furent introduits 380 cm³ de bière bouillie, les deux ballons étant remplis jusqu'au même niveau.

Le 12 février j'ensemençai avec le *B. rancens* var. *muciparum*.

Le 13, léger trouble dans le liquide. L'appareil était resté ouvert jusqu'à ce moment.

	Titre acidim.	CO_2 en %.	O en %.	
3 févr.	5	— [1])	—	Appareil fermé.
4 „ matin	6	1,9	0,0	Nouvelle expér.
4 „ après midi	—	1,0	—	„ „
5 „ matin	9	0,8	—	„ „
6 „ matin	10,5	0,7	0,0	„ „
7 „ matin	13	0,7	0,1	„ „
7 „ apr. midi	—	0,3	0,3	„ „
8 „ matin	17	0,1	—	„ „
8 „ apr. midi	—	0,3	1,4	„ „
9 „ matin	21,5	0,2	0,0	„ „
10 „ matin	—	—	—	„ „
11 „ matin	25,5	0,2	—	„ „

On déduit de cette expérience: 1°. que la teneur en anhydride carbonique diminue toujours et que par suite CO_2 ne peut provenir de l'oxydation de l'acide acétique, car alors il devrait augmenter comme nous le verrons ci-dessous; 2°. que CO_2 ne peut provenir de l'alcool, car alors la diminution de l'anhydride carbonique ne pourrait être aussi forte puisque la teneur en alcool ne diminue que lentement. Je me vois donc amené à conclure que CO_2, du moins en majeure partie, est formé aux dépens de la nourriture génétique. Le fait que la teneur en CO_2 est ici de beaucoup inférieure à ce qu'elle était dans l'expérience précédente s'explique par la grande quantité d'oxygène employée à former de l'acide et par conséquent soustraite à la respiration génétique.

Il s'agit maintenant de savoir si durant l'acétification il se forme aussi de l'anhydride carbonique aux dépens de nourriture zymotique. Cette question peut se résoudre très simplement en cultivant le *B. aceti* dans le milieu minéral de Pasteur; ici en effet le nombre de facteurs inconnus est très petit.

J'introduisis donc dans les ballons 400 cm.³ d'un mélange de la composition suivante:

[1]) Dans ce tableau et les suivants, — signifie non dosé.

100 cm.³ d'eau (des dunes)
0,05 gr. de phosphate monopotassique.
0,05 gr. de phosphate d'ammonium.
4 cm.³ d'alcool de 95 %.
et quelques gouttes d'acide phosphorique.

La production de CO_2 et l'absorbtion d'oxygène eurent lieu comme le montre le tableau ci-dessous.

	Titre acidim.	CO_2 en %.	O en %.	
2 nov.				Début de l'expér.
5 „	—	0,8	0,0	Nouvelle expér.
8 „	4	1,2	—	„ „
9 „	5	0,6	—	„ „
10 „	6,5	0,9	0,0	„ „
11 „	—	—	—	„ „
12 „ matin	9,5	1,2	—	„ „
12 „ apr. midi	—	—	—	„ „
13 „	11,5	1,2	—	„ „
15 „	13,5	1,0	—	„ „

Tandis que dans l'expérience précédente le titre était toujours demeuré assez bas, j'ai fait l'expérience suivante avec une teneur d'acide beaucoup plus forte. Je me servis du même liquide, mais avec une teneur plus forte en acide phosphorique (titre acidim. 11). Ce liquide, ensemencé du *B. aceti*, a été abandonné à l'acétification jusqu'au titre 11, avant les analyses d'air.

	Titre acidim.	CO_2 en %.	O en %.	
1 déc.	21			Début de l'expér.
2 „	—	1,6	—	Nouvelle expér.
3 „	—	1,4	—	„ „
4 „	25,5	1,3	—	„ „
6 „	—	1,5	—	„ „
7 „	—	1,6	—	„ „
8 „	—	1,7	—	„ „
9 „	—	1,8	—	„ „
10 „	—	2,0	—	„ „
11 „	34,5	1,8	—	„ „
13 „	—	1,6	—	„ „
14 „	—	—	—	„ „
15 „	37,5	2,2	—	„ „
16 „	—	—	—	„ „
17 „	—	1,9	—	„ „
20 „	—	2,2	—	„ „
21 [1]) „	41	0,0	—	„ „
22 „	41	0,0	20,6	„ „

Bien que la production d'anhydride carbonique ne fût pas très régulière, on voit très nettement qu'elle augmente à mesure que la teneur en acide acétique augmente; d'où il résulte que l'anhydride carbonique ne peut se former aux dépens de la nourriture génétique. Je montrerai en effet plus tard que la teneur en acide acétique exerce toujours une influence nuisible sur la croissance, et il est difficile d'admettre que la croissance soit plus énergique quand les conditions de milieu sont plus défavorables.

L'inspection du tableau montre d'ailleurs que très probablement l'anhydride carbonique peut prendre naissance aux dépens d'acide acétique et non directement aux dépens de l'alcool. Si l'on supposait qu'il en fût réellement ainsi, on serait forcé d'admettre en même temps que la quantité d'anhydride carbonique formée est inversément proportionnelle à la concentration du corps aux dépens duquel elle prend naissance.

La connaissance de la nourriture génétique était jusqu'ici très élémentaire; la plupart des auteurs ont fait usage dans leurs recherches de

[1]) Par suite des circonstances infavorables régnant dans l'appareil fermé, l'acétification cessa le 21 décembre, tandis que ni les bactéries n'étaient mortes, ni l'alcool n'avait disparu.

vin, de bière, d'eau de levûre, d'extrait de malt, tous liquides répondant très bien à l'objet, mais d'une composition telle que toujours certains des éléments constituants pouvaient parfaitement être omis. Même le mélange minéral de PASTEUR, dont on n'a d'ailleurs qu'assez rarement fait usage, renferme certains constituants qui ne sont pas indispensables. Je me suis efforcé de déterminer la nature des substances nécessaires à la nutrition, et celle des corps que l'on peut laisser de côté sans contrarier le développement.

C'est ainsi que j'ai été amené à étendre mes recherches aux trois groupes suivants de substances, qui constituent ensemble la nourriture génétique :

1. Matériaux azotés,
2. Substances minérales,
3. Matériaux carbonés,

et que je traiterai successivement ci-dessous.

Avant d'aborder ce sujet, je dirai cependant un seul mot de la réaction des divers milieux nutritifs. J'ai en effet reconnu que même une réaction faiblement alcaline est nuisible à la végétation des bactéries acétifiantes. Ceci résulte d'une expérience, dans laquelle l'extrait de malt et la bière bouillie furent rendus légèrement alcalins au moyen de carbonate de soude, avec le tournesol comme indicateur. Ces liquides furent ensemencés du *B. rancens* var. *zythi* et du *B. aceti*. Au bout de six jours, le *B. rancens* var. *zythi* n'avait acquis qu'un très faible développement; le liquide était devenu acide. Quant au *B. aceti*, il ne s'était développé dans aucun des deux ballons.

On voit donc que dans un milieu alcalin les bactéries acétifiantes se développent peu ou point; l'addition d'un excès de carbonate de soude pour fixer l'acide formé, comme on le fait p. ex. dans la fermentation butyrique, serait donc complètement malencontreuse.

M. HENNEBERG, dans son travail déjà cité [1]) se trouve conduit à la même opinion relativement à la nocuité d'un réaction alcaline. Aussi comprend-on d'autant moins que dans ses recherches ultérieures il ajoute du carbonate de soude et du tournesol, dans le but de s'assurer qu'il y a eu production d'acide.

Au contraire, quand on fait usage de carbonate de calcium, la réaction de la bière ou de l'extrait de malt peut rester acide, de sorte que l'acide

---

[1]) *Centralbl. f. Bakter.* 2e Abt. IV. p. 18. 1898.

formé peut ici parfaitement être fixé sans que le développement soit entravé. Ceci peut rendre service dans les expériences sur la formation d'acide gluconique.

M. Brown a cependant montré que les bactéries acétifiantes, dans certaines circonstances, peuvent elles mêmes communiquer au substratum une réaction alcaline [1]). J'ai repété ces expériences, en cultivant le *B. rancens* dans de l'eau de levûre absolument désalcoolisée, à laquelle j'ajoutai quelques gouttes d'acide phosphorique; au bout de trois jours le titre acidimétrique était descendu de 2,5 à 1. Le réactif de Nessler décelait alors nettement de l'ammoniaque. Dans une autre expérience, je fis usage d'une solution de peptone mélangée d'alcool, et renfermant les sels minéraux nécessaires; j'ensemençai au moyen du *B. pasteurianum*. Ici encore il y eut production d'ammoniaque; ce corps se forme donc évidemment aux dépens de la peptone.

1. *Matériaux azotés.* Pasteur a fait remarquer [2]) que le *B. aceti* se développe dans un liquide qui renferme simplement comme corps azoté un sel d'ammonium, et dans lequel les matériaux carbonés sont l'acide acétique et l'alcool. Cette découverte était importante parce que c'était la première fois qu'on rencontrait une bactérie se développant dans une solution privée de tout albuminoïde. Ainsi tombait un des arguments des défenseurs de la génération spontanée, puisque la matière fondamentale d'où les organismes vivants devraient naître faisait défaut. L'apparition des nouvelles bactéries ne pouvait donc s'expliquer que par la multiplication des individus déjà existants.

M. Beijerinck, dans sa note auquel le présent travail fait suite, dit que toutes les espèces de bactéries acétifiantes sont capables d'emprunter l'azote à la peptone; l'asparagine ne peut servir de nourriture qu'au *B. xylinum*; aucune des espèces ne peut se servir du nitrate de potassium, quand les matériaux carbonés sont l'alcool et la matière organique renfermée dans l'eau des dunes.

De son côté M. Henneberg [3]) a montré qu'avec le glucose comme source de carbone, la peptone, l'asparagine, le nitrate de potassium et les sels ammoniacaux sont capables de servir à la nutrition azotée de toutes les espèces examinées, les nitrates étant les moins favorables.

---

[1]) *Journ. Chem. Soc.* XLIX. p. 197. 1886.

[2]) Etudes sur le vinaigre. p. 81.

[3]) *Centralbl. f. Bacter.* 2e Abt. IV. p. 18. 1898.

Dans mes expériences personnelles sur la nature des sources d'azote, les solutions se composaient de

100 cm³. d'eau distillée
5 gr. de glucose
2 cm³. d'alcool de 95%
0,1 gr. de phosphate monopotassique
0,05 gr. de phosphate de magnésium
0,1 gr. d'acétate de sodium;

après addition d'acide acétique jusqu'au titre 3, de manière que le liquide était acide.

Les substances azotées que j'ajoutai à la solution furent: 1 gr. de peptone ou 0,25 gr. d'asparagine ou 0,05 gr. de nitrate de potassium ou enfin 0,05 gr. de chlorure d'ammonium.

J'ensemençai le 1r février 1898 au moyen des espèces suivantes: *B. rancens*, *B. pasteurianum*, *B. aceti*, *B. xylinum*, *B. acetosum* HENNEBERG [1]).

Ces diverses espèces formèrent des voiles, qui devinrent appréciables aux dates données dans le tableau ci-dessous.

	Peptone.	Asparagine.	Nitrate de potassium.	Chlorure d'ammonium.
B. rancens	2 févr.	3 févr.	6 févr.	6 févr.
B. pasteurianum	2 févr.	19 févr.	(pas de développ. au 1r mars)	(pas de développ. au 1r mars)
B. aceti	2 févr.	3 févr.	12 févr.	3 févr.
B. xylinum	2 févr.	4 févr.	4 févr.	3 févr.
B. acetosum	2 févr.	5 févr.	6 févr.	6 févr.

Ce tableau montre que toutes les combinaisons azotées examinées peuvent servir de nourriture aux bactéries acétifiantes, mais qu'il existe de grandes différences quant à la facilité avec laquelle les diverses espèces assimilent ces substances.

Sauf pour ce qui concerne *B. pasteurianum*, mes résultats sont identiques à ceux de M. HENNEBERG. Mis en parallèle avec ceux de M.

[1]) Voir ci-dessus. pp. 192 ssv.

Beijerinck, ils confirment également ceux-ci, et nous pouvons donc conclure : 1° que la différence observée entre certains résultats s'explique par le fait que le glucose, à ce que j'ai pu montrer, constitue une meilleure source de carbone pour les bactéries acétifiantes que l'alcool et la matière organique de l'eau des dunes dans les expériences de M. Beijerinck ; 2° que la nourriture carbonée plus favorable rend utilisables des combinaisons azotées, qui autrement ne pourraient couvrir les besoins d'azote.

2. *Combinaisons inorganiques.* Je n'ai fait usage que du seul *B. aceti* pour déterminer la nature des combinaisons inorganiques indispensables au développement. En effet, c'est chez cette espèce que les conditions de nutrition sont de beaucoup les plus simples.

La composition de la solution minérale de Pasteur, dans laquelle *B. aceti* végète très bien, permettait déjà de conclure que sa croissance ne réclame pas d'autres métaux que le calcium, le magnésium et le potassium, et que le phosphore peut être offert sous forme d'acide phosphorique. Pasteur toutefois n'a pas recherché quels sont les éléments peut être inutiles dans ce mélange.

Cependant on peut déjà en déduire que le soufre n'est pas indispensable à la croissance du *B. aceti*. Ce fait, que j'ai trouvé confirmé dans mes expériences, est important parce qu'il montre que les bactéries acétifiantes sont formées d'albuminoïdes privés de soufre.

Dans le but de rechercher quels sont les métaux que l'on peut supprimer dans le mélange de Pasteur, je préparai une solution de la composition suivante, mais en supprimant dans chaque expérience une des combinaisons renfermant du calcium, du magnésium ou du potassium; un ballon de contrôle renfermait tous les métaux:

100 cm³. d'eau distillée
0,1 gr. de phosphate d'ammonium
0,1 gr. de phosphate monopotassique
0,1 gr. de phosphate de calcium
0,1 gr. de phosphate de magnésium
3 cm³. d'alcool.

J'ajoutai de l'acide phosphorique jusqu'à ce que le liquide fût clair, et, pour un motif que je mentionnerai ci-dessous, 0,1 gr. d'acétate de sodium.

Il se montra que le calcium n'était pas indispensable au développement, même nuisible dans la concentration ici employée. Je suppri-

mai pour cette raison ce métal, procédant d'ailleurs comme ci-dessus. Le potassium et le magnésium furent reconnus appartenir à la nourriture indispensable des bactéries acétifiantes.

Pour examiner si le sodium est nécessaire en présence de potassium et de magnésium, je remplaçai l'acétate de sodium par quelques gouttes d'acide acétique glacial. Comme on observe une végétation, le sodium n'est pas un élément indispensable.

Pour reconnaître si l'acide phosphorique peut faire oui ou non défaut, j'ai remplacé les phosphates par des sulfates, le liquide conservant d'ailleurs la même composition, sauf toutefois le calcium. Il n'y eut pas de développement. Dans une deuxième expérience je remplaçai le sulfate d'ammonium par le phosphate d'ammonium, et les bactéries se multiplièrent. Le phosphore, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre, est donc un élément indispensable aux bactéries acétifiantes.

Je conclus donc que les éléments nécessaires au développement du *B. aceti* sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le potassium, le magnésium et le phosphore. Quant au soufre, au calcium, au sodium, et au chlore, ils ne font pas partie de la nourriture de cette bactérie, et je puis encore ajouter à ces derniers éléments le fer, le silicium, l'aluminium et le manganèse.

3. *Matériaux carbonés.* Dans les solutions nutritives dont il a été question jusqu'ici il y avait toujours en présence une ou plusieurs combinaisons organiques, capables de satisfaire les besoins de carbone. C'étaient tantôt l'alcool accompagné d'acétate de sodium ou d'acide acétique, ou bien l'alcool en présence de la matière organique de l'eau des dunes, ou bien l'alcool et le glucose. Je me suis efforcé d'établir lesquelles de ces sources de carbone peuvent être supprimées et quelles sont celles indispensables au développement.

Bacterium aceti. J'ai commencé mes recherches sur cette bactérie, parce que, comme nous l'avons vu plus haut, les sels ammoniacaux constituent une source convenable d'azote pour cette espèce, et que je n'avais donc pas besoin d'ajouter une matière organique, comme il le faut dans le cas du *B. rancens.*

Les expériences mentionnées dans le précédent paragraphe, qui montrèrent que le *B. aceti* se développe dans une solution renfermant, outre les sels nécessaires, de l'alcool et de l'acétate de sodium, permettent de conclure que les sucres ne sont pas indispensables au développement de cette bactérie.

Cette observation a une certaine importance pratique. C'est en effet un usage général chez les fabricants de vinaigre de copeaux, d'ajouter de temps en temps du sucre au mélange sortant des cuves d'acétification. Or nous verrons ci-dessous que ce procédé ne peut favoriser que la croissance du *B. xylinum*, agent principal de la diminution de titre acidimétrique du vinaigre, et n'accélère aucunément le développement du *B. aceti*, l'agent de l'acétification rapide.

Dans les expériences ci-dessus mentionnées, j'avais été surpris de voir que si, dans un mélange des sels minéraux nécessaires, les phosphates d'ammonium, de potassium et de magnésium, et de l'alcool, le tout dissous dans l'eau des dunes, mélange qui convient parfaitement au *B. aceti*, on remplace l'eau des dunes par de l'eau distillée, la croissance est toujours nulle.

Je croyais au début que c'est la présence d'une combinaison inorganique quelconque, d'aluminium ou de fer p. ex., qui causait cette différence en faveur de l'eau des dunes; mais une expérience m'apprit que ni le fer ni l'aluminium, ajoutés en petite quantité sous forme de sels, ne sont utiles au développement.

Quand j'ajoutai au mélange dans l'eau distillée de l'eau des dunes, partiellement ou complètement évaporée, la quantité d'eau des dunes ajoutée étant toujours égale à la quantité d'eau distillée, les qualités utiles de l'eau des dunes se montrèrent conservées, et les bactéries se développèrent; mais quand je fis usage du résidu calciné d'une même quantité d'eau des dunes, le mélange fut reconnu inactif [1]). C'était donc un corps organique, qui favorisait la croissance.

Pour trancher la question, j'ajoutai au même mélange, dans l'eau distillée, soit 0,1 % d'acétate de sodium soit quelques gouttes d'acide acétique glacial. Dans les deux cas le *B. aceti* forma un voile au bout de trois jours.

---

[1]) L'eau des dunes provenait de la distribution de la ville de Delft et renfermait relativement beaucoup de constituants inorganiques, mais peu de matières organiques. D'après une analyse de M. HOOGEWERFF (Toegepaste scheikunde voor den Ingenieur. 1893), cette eau a la composition suivante:

Résidu d'évaporation	396	mgr. p. l.
Perte à la calcination	40	„ „ „
Nombre de permanganate	12,9	„ „ „
Ammoniaque d'albuminoïde	0,15	„ „ „

Comme ce résultat était inattendu, je répétai l'éxpérience à diverses reprises, et toujours avec le même résultat.

Ceci montre donc à toute évidence que *B. aceti* est incapable d'emprunter le carbone à l'alcool. Il faut donc que la nourriture carbonée soit représentée par un autre corps que l'alcool, et les expériences précédentes montrent que parmi les substances convenables on peut citer la matière organique de l'eau des dunes, l'acide acétique et les acétates.

Il se pourrait que dans le mélange minéral, avec de l'eau distillée comme dissolvant, et après addition d'alcool, on observe une végétation, même sans addition de matière organique, mais au bout d'un temps beaucoup plus long que dans mes expériences. Ceci ne peut rien prouver contre la thèse ici défendue. Il n'est en effet pas impossible que le petit nombre de bactéries introduites dans le liquide lors de l'ensemencement puissent sans se développer — ce que je ferai spécialement remarquer — former au bout d'un temps assez long une petite quantité d'acide acétique aux dépens de l'alcool. Les bactéries se nourriraient alors aux dépens de cet acide. Ce dont je suis toutefois persuadé, c'est que l'alcool lui-même ne peut servir de nourriture au *B. aceti*.

Je trouvai ensuite que le glucose, le saccharose et le lactate de sodium, avec de l'ammoniaque comme source d'azote, peuvent satisfaire les besoins de carbone du *B. aceti*.

Des expériences déjà citées avaient montré qu'en présence de nitrate de potassium, le carbone peut être emprunté au glucose, mais non à la substance organique de l'eau des dunes. On en conclura donc: 1° que le glucose est en général une nourriture plus favorable; 2° que non seulement la nourriture carbonée détermine si une combinaison pourra fournir l'azote, mais de plus qu'inversément l'assimilation d'une combinaison carbonée dépend de la nature des corps azotés en présence.

Bacterium xylinum. Dans toutes les expériences faites jusqu'ici sur cette espèce, le liquide nutritif renfermait, outre les corps minéraux et l'une des quatre sources d'azote citées, à la fois de l'alcool, de l'acétate de sodium et du glucose. Les expériences montrèrent que l'on peut sans nuire au développement supprimer l'alcool et l'acétate, de telle sorte que le glucose est une source de carbone pour le *B. xylinum*. Je pus constater ensuite que l'on peut remplacer le glucose par le saccharose, qui favorise même un peu plus le développement.

Toutefois, du moment que l'on supprime le sucre de canne, on s'aperçoit que si l'azote assimilable est fourni par la peptone, l'asparagine ou

un sel ammoniacal, l'alcool ou l'acétate de sodium sont incapables de fournir le carbone. Il en est de même de l'acide acétique. Je n'ai pas fait usage, comme source d'azote, dans ces expériences, de nitrate de potassium, mais il est difficile d'admettre que ce corps aurait donné un résultat différent. Seuls les sucres semblent donc pouvoir fournir le carbone nécessaire à la végétation du *B. xylinum*.

Bacterium rancens. Dans les expériences faites avec cette espèce je me suis servi seulement de peptone comme source d'azote, parce qu'il est extrêmement improbable que dans le cas de nutrition azotée peu favorable, des substances organiques pourraient fournir le carbone quand elles en sont incapables avec la peptone, la nourriture azotée la plus favorable. Les résultats obtenus ont été les suivants:

Dans les solutions renfermant de la peptone, des sels minéraux, de l'alcool, de l'acétate de sodium et du glucose dans l'eau distillée, on peut sans nuire au développement supprimer l'acétate de sodium et l'alcool. Le glucose est donc ici aussi une source appropriée de carbone.

En l'absence de glucose, l'acétate de sodium ne peut être supprimé sans que la croissance cesse tout à fait. L'alcool ne peut donc faire fonction de source de carbone. On voit encore que le carbone de la peptone ne peut fournir le carbone indispensable.

Enfin, mes expériences ont montré qu'en présence de peptone le carbone de l'asparagine ne peut servir à la nutrition carbonée de *B. rancens*, ce qui est au contraire possible pour certaines bactéries lumineuses [1]). Au contraire, la substance organique de l'eau des dunes est capable de remplacer l'acétate de sodium comme source de carbone.

Résumant brièvement tout ce que j'ai dit touchant les combinaisons capables de fournir le carbone aux diverses bactéries acétifiantes, nous pourrons poser: 1° qu'en présence de la source d'azote la plus favorable le glucose peut fournir à toutes les espèces le carbone indispensable; 2° que l'alcool ne peut jamais remplir le même rôle, tandis que 3° le sucre de canne fournit le carbone au *B. xylinum*, l'acétate de sodium, l'acide acétique et la substance organique non déterminée que renferme l'eau des dunes en font autant à l'égard des *B. rancens* et *B. aceti*. J'ai pu démontrer que le *B. aceti* emprunte le carbone au lactate de calcium, tandis que si la nourriture azotée est peu favorable, p. ex. du nitrate de potassium, chacune de ces espèces ne peut se servir que

---

[1]) Beijerinck, *Arch. Néerl.*, XXIV, p. 367, 1890.

de glucose comme source de carbone. Je suis persuadé que les acides lactique, malique, succinique et citrique qui, comme nous le verrons ci-dessous, sont tous attaqués, peuvent servir de nourriture aux bactéries acétiques, tant sous forme d'acide libre que sous forme de sels.

Les précédentes recherches étaient déjà terminées quand parut le travail de M. Henneberg (l. c.), où il dit que parmi les hydrates de carbone le dextrose est une bonne nourriture, tandis que les alcools méthylique, éthylique, propylique, l'acide acétique et le tartrate d'ammoniaque sont incapables de satisfaire les besoins de carbone des bactéries acétifiantes. L'auteur se servit de sulfate d'ammoniaque comme source d'azote, mais ne dit pas quelles espèces de bactéries il soumit à l'expérience.

Ces expériences démontrent fort peu, car M. Henneberg n'a évidemment employé que les bactéries du vinaigre de bière. En effet, la bactérie de l'acétification rapide végète parfaitement avec un sel ammoniacal comme source d'azote et de l'acide acétique comme source carbonée et *B. xylinum* n'est pas nommé dans le travail de M. Henneberg. Or, mes expériences ont montré que les sels ammoniacaux sont très peu propres à fournir l'azote aux bactéries du vinaigre de bière, et les recherches de M. Henneberg montrent donc tout simplement que les substances qu'il cite ne peuvent fournir le carbone quand les matériaux azotés sont défavorables. Si l'auteur avait examiné si la nourriture carbonée reste la même quand la source d'azote varie, il aurait, sans doute aucun, obtenu les mêmes résultats auxquels je suis arrivé, et observé que l'acide acétique peut faire fonction de nourriture carbonée.

III. Nourriture zymotique.

Bien que la nourriture zymotique des bactéries acétiques soit plus diverse peut être que chez tout autre organisme, ce n'est que dans ces tout derniers temps que nos connaissances à ce sujet ont pris quelque extension. Après que Pasteur eût montré en 1862 que l'acide acétique est fabriqué aux dépens d'alcool, et brûlé par les mêmes organismes avec production d'anhydride carbonique et d'eau, ce n'est guère qu'en 1886 que Brown appela l'attention sur un deuxième groupe de substances que peuvent également oxyder les bactéries acétiques, notamment les sucres. Brown découvrit de plus que d'autres alcools sont également oxydables et produisent, ou bien un acide, ou bien, chose remar-

quable, un sucre. C'est ainsi que la mannite est transformée en lévulose et la sorbite en sorbose.

Récemment, le nombre des alcools et des sucres que l'on sait être oxydables par les bactéries acétiques a été considérablement augmenté par MM. Seifert et Henneberg. Je montrerai dans la suite que divers autres acides sont attaqués tout aussi bien que l'acide acétique, et qu'il en est de même de divers sels. Le plus important de tous ces corps, c'est évidemment toujours l'alcool éthylique. C'est donc par l'oxydation de ce corps que je commencerai l'exposé de mes expériences.

Oxydation de l'alcool éthylique.

Toutes mes expériences ont été faites avec une bière à fermentation haute comme liquide nutritif, stérilisée par simple ébullition dans un ballon à bouchon d'ouate. Les dosages d'alcool ont été faits ou bien au moyen de l'ébullioscope de Malligand, ou bien tout simplement en ajoutant à de la bière désalcoolisée un volume déterminé d'alcool. Les dosages acidimétriques ont été faits au moyen d'une solution semi-normale de potasse caustique, avec la phénolphtaléine comme indicateur. La température oscillait entre 28—30° C.; je me suis servi d'un grand thermostat.

Une série d'expériences préliminaires m'a appris tout d'abord que pour obtenir une acétification régulière, il faut prendre certaines précautions, dont voici les principales.

L'acétification s'opère bien plus irrégulièrement dans des ballons que dans des vases cylindriques, ce qui tient probablement à une aération défectueuse.

La hauteur de la couche liquide doit être la même dans toutes les expériences, attendu que la vitesse d'acétification diminue avec la hauteur, et ne lui est pas simplement proportionnelle.

La masse de substance qui sert à l'ensemencement n'a qu'une faible influence, à condition qu'elle soit petite. En effet, la vitesse d'accroissement est très considérable.

Ce qui au contraire a le plus d'influence, c'est l'état des matériaux d'infection, c'est-à-dire l'âge des cultures dont on part, et la composition du substratum qui les fournit. J'ai toujours obtenu l'acétification la plus rapide et la plus régulière, en empruntant mes matériaux à une culture sur bière où s'opérait encore l'acétification.

Quant à ce dernier phénomène, je considérerai spécialement deux ordres de faits :

1° l'allure générale de l'acétification;

2° l'influence de l'alcool et de l'acide acétique sur le processus.

Pour bien comprendre ce qui va suivre, il fallait avant tout examiner si l'oxydation de l'alcool éthylique est toujours nécessairement accompagnée de développement; si par suite l'augmentation de l'acidité est en raison directe du nombre des cellules développées au cours de l'expérience; ou bien si l'acétification est indépendante de la croissance.

A cet effet, je me servis de membranes vigoureuses de *B. rancens*, développées sur de la bière, dans des éprouvettes ou de petits ballons. J'enlevai la bière et lavai la membrane à l'eau bouillie; puis j'introduisis sous la membrane de l'eau distillée à laquelle avait été ajouté de l'alcool en différentes proportions.

Il s'est montré qu'au dessus de 4 % d'alcool les bactéries acétifiantes périssent, mais qu'au-dessous il y a acétification. Pour une teneur en alcool de 2 vol. %, le titre acidimétrique s'était élevé au bout de trois jours à 14; pour une teneur de 3 % il avait atteint en trois jours 23, et dans un autre cas 24 au bout du même temps.

On pourrait objecter à ces expériences qu'en dépit du lavage il était cependant resté des matières nutritives dans la membrane, ce qui aurait pu rendre possible une certaine croissance. Je lavai donc dans une nouvelle expérience à cinq reprises différentes, afin d'enlever aussi complètement que possible les substances nutritives. Cependant avec de l'eau distillée additionnée de 2%, le titre s'éleva en trois jours à 12.

On voit par ces expériences que l'acétification peut également s'opérer sans la nourriture nécessaire à la croissance. Toutefois le processus est plus lent qu'on ne semble pouvoir attendre vu le grand nombre de bactéries en présence et la teneur favorable en alcool. Or, on ne doit pas oublier que l'eau pure exerce sur les bactéries acétifiantes une action sinon mortelle, tout au moins extrêmement nuisible, de sorte que l'on ne doit pas s'étonner que l'acétification s'opère, elle aussi, si lentement.

J'ai encore essayé par une autre méthode de montrer que l'acétification ne doit pas nécessairement être accompagnée de développement.

Des expériences que je citerai ci-dessous m'avaient montré que la croissance peut être empêchée par l'addition de sels en quantité déterminée. Dans le cas du *B. rancens*, développé sur de la bière additionnée d'acétate de sodium, je déterminai cette quantité et trouvai 0,75 gr.

mol. par litre (c'est à dire 10,2 %). Je profitai de cette circonstance de la manière suivante.

J'introduisis sous une membrane de cette bactérie, après enlèvement du liquide, de la bière bouillie additionnée de 1,5 gr. d'acétate de sodium. J'étais donc certain qu'il ne pouvait y avoir multiplication des bactéries, ce que je prouvai d'ailleurs en ensemençant un peu de ce même liquide. Au bout de deux jours, le titre acidimétrique avait atteint dans un des cas 18, dans un autre cas 16.

Ceci démontre donc une fois de plus qu'il peut y avoir acétification sans que les bactéries se développent. Il n'est donc pas indispensable que les circonstances favorables ou défavorables à la croissance aient une action analogue sur le pouvoir acidifiant individuel. Aussi me semble-t-il désirable de distinguer dans ce qui suit entre l'influence exercée par les divers facteurs sur la croissance et celle qu'ils exercent sur la fonction acétifiante.

Je me suis proposé de comparer entre elles quelques-unes des variétés que j'avais isolées au point de vue de l'acétification. Je choisis en premier lieu les bactéries membranogènes du vinaigre de bière, *B. rancens* et *B. rancens* var. *zythi*, l'un et l'autre formant des voiles secs et les *B. rancens* var. *muciparum* et *B. aceti*, qui vivent dans toute la masse du liquide.

6 gobelets remplis de bière bouillie.
Teneur en alcool 5,46 vol. %.
Ensemencés le 30 avril.

Titre acidimétrique.

	B. rancens.	B. rancens. var. zythi.	B. rancens var. muciparum.	B. aceti.
3 mai	24	21	13	—
	) 15	) 13	) 11	
4 „	39	34	24	—
	) 14	) 14	) 10	
5 „	53	48	34	15
	) 15	) 13	) 11	
6 „	68	61	45	—
		) 11	) 13	
7 „	68	72	58	40
			) 14	) 11
8 „	63	72	72	51
			) 6	) 17
9 „	56	68	78	68
10 „	54	67	76	68

Les résultats obtenus au moyen de ces bactéries sont représentés graphiquement dans la fig. 2, où les abscisses indiquent le temps et les coordonnées le titre acidimétrique.

Ces diverses courbes se ressemblent toutes par ce qu'elles se composent de trois portions : 1°. une petite branche à peu près horizontale ; 2°. une portion abruptement ascendante, qui, arrivée à son point culminant, passe à une portion 3°. soit horizontale, soit descendante. Voici comment je crois pouvoir expliquer le trajet de ces courbes. Au début, le nombre des bactéries est faible, et l'acétification ne peut donc procéder que très lentement ; c'est la portion horizontale. Le nombre des individus augmente peu à peu, jusqu'à ce que, le deuxième jour chez le type rancens, le cinquième chez le *B. aceti*, un nombre maximum de cellules est atteint. A partir de ce moment la teneur en acide s'élève avec une vitesse constante, jusqu'à ce que tout l'alcool soit décomposé ou que la teneur en acide acétique soit devenue si grande que les bactéries acétiques soient tuées ; c'est la portion rapidement ascendante. Mais cette ascension constante de la deuxième portion peut être facilement contrariée par diverses circonstances ; de sorte qu'on ne l'observe pas toujours avec la même netteté.

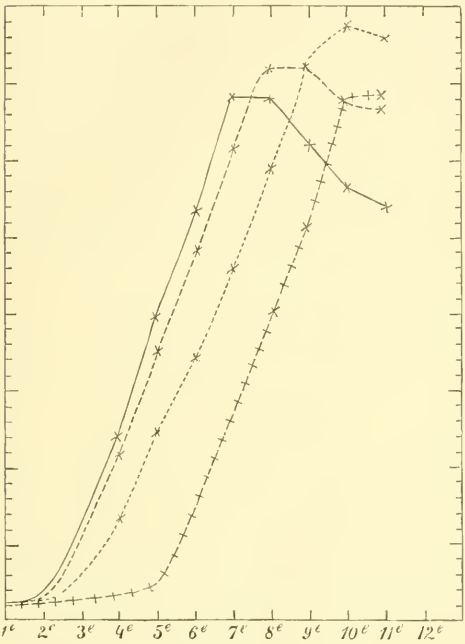


Fig. 2.

Bientôt d'ailleurs le nombre des bactéries doit atteindre un maximum, et ne peut croître indéfiniment, comme il résulte déjà de la quantité limitée de nourriture en présence. Le maximum sera-t-il atteint avant que l'alcool n'ait complètement disparu ? Cela dépendra du rapport entre les quantités d'alcool et de nourriture non-alcoolique. Dans nos expériences, le maximum a été atteint avant que l'alcool n'eût complètement

disparu. Cela résulte précisément de la vitesse constante d'acétification, exprimée par la deuxième portion de la courbe.

L'existence d'un nombre maximum de cellules actives n'exclut pas d'ailleurs la possibilité que ces cellules se divisent encore. On pourrait parfaitement se représenter qu'il naît autant de cellules qu'il y en a qui deviennent inactives ou meurent. Et l'on voit en effet qu'à mesure que les cultures deviennent plus âgées, il y a de plus en plus de bactéries qui descendent au fond du liquide.

La troisième portion de la courbe peut affecter deux formes : elle est ou bien horizontale, parfois légèrement ascendante, quand la teneur en acide demeure constante ou augmente légèrement par l'évaporation de l'eau ; ou bien elle est descendante, quand l'acide formé est attaqué par les bactéries. Des circonstances dont je parlerai dans la suite décident de la nature du trajet.

On voit donc que les diverses courbes présentent en général des propriétés identiques, mais qu'il y a cependant pour les diverses espèces de grandes différences au point de vue du temps au bout duquel la vitesse d'acétification devient constante.

Sous ce rapport les bactéries du vinaigre de bière sont sensiblement identiques, mais chez l'agent de l'acétification rapide, le *B. aceti*, le développement et par suite aussi, au début, l'acétification sont beaucoup plus lentes. Ceci est d'accord avec le fait que la bière renferme si rarement le *B. aceti*. Avant que celui-ci ait eu le temps de se multiplier, les bactéries du vinaigre de bière ont déjà tellement augmenté l'acidité et se rencontrent en quantité si considérable que la croissance du *B. aceti* est rendue très difficile.

La deuxième portion de la courbe, la portion fortement ascendante, a pour les diverses espèces un trajet identique ; la vitesse d'acétification ne diffère donc pas beaucoup chez ces diverses formes. Elle est seulement un peu plus petite chez le *B. rancens* var. *muciparum*, qui vit dans la profondeur du liquide.

Pour toutes les expériences que je mentionnerai encore ci-dessous, j'ai fait choix de trois bactéries d'un pouvoir acétifiant intense. Quand les expériences réclamaient un organisme membranogène, je pris les *B. rancens* et *B. rancens* var. *zythi* ; quand je désirais opérer avec des formes submergées, je pris le *B. rancens* var. *muciparum*.

Divers dosages m'ont permis de déterminer la proportion d'alcool transformée en acide acétique.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant, où l'on trouve la teneur en alcool au début de l'expérience et le titre acidimétrique le plus élevé observé dans les expériences propres à cet effet, c'est-à-dire dans celles où l'on avait attendu la fin de l'acétification.

Ces données permettent de calculer la proportion d'alcool transformée en acide acétique; il suffit de savoir que le titre initial était 2,5.

Ce tableau ne renferme que les expériences dans lesquelles la teneur en alcool n'était pas supérieure à 6 %. Nous verrons en effet qu'autrement l'acétification est retardée et que l'alcool s'évapore trop, ce qui déprime le rendement d'acide.

	Teneur en alcool.	*B. rancens.*		*B. rancens* var. *zythi.*		*B. rancens* var. *muciparum.*		Forme du vase.
		Titre acidim.	Rendement.	Titre acidim.	Rendement.	Titre acidim.	Rendement.	
I.	2,36	34	76,7	30	67,0	35	79,2	Gobelets.
II.	2,60	—	—	—	—	46	96,2	Matras d'Erlonmyer.
III.	3,20	43	72,8	—	—	—	—	Gobelets.
IV.	3,50	—	—	55	86,2	56	87,9	„
V.	3,80	60,5	87,7	54	77,9	61	88,5	Ballons.
VI.	4,40	—	—	—	—	67	84,3	Gobelets.
VII.	4,65	65,5	77,9	—	—	—	—	„
VIII.	5,13	71,5	77,3	72,5	78,5	79	85,8	Ballons.
IX.	5,25	—	—	—	—	84	89,3	Matras d'Erlonmyer.
X.	5,36	72	74,6	76	78,9	81	84,2	Gobelets.
XI.	5,46	72	73,2	76	77,4	78	79,5	„
XII.	5,50	75,5	76,3	74	74,8	80,5	81,5	„
		Moyenne	77,1	Moyenne	77,2	Moyenne	85,6	

Ce tableau montre que jamais 100 % de l'alcool n'est transformé en acide acétique comme le dit M. Zeidler [1]), mais le plus souvent entre 70 et 90°, quelques rares fois seulement un peu plus ou un peu moins.

Les pertes auxquelles sont dues ces différences entre le rendement observé et calculé proviennent en partie de l'oxydation de l'alcool, en partie de la formation de produits secondaires.

Pour ce qui concerne l'évaporation de l'alcool, j'ai déjà fait remarquer antérieurement que cette évaporation est assez forte, mais ne peut être diminuée qu'aux dépens de la régularité de l'acétification; on ne peut d'ailleurs jamais la supprimer complètement.

[1]) *Centralbl. f. Bakt.* 2e Abt. II, p. 736, 1896.

Cependant il serait peu exact d'attribuer à l'évaporation de l'alcool la différence entière observée, attendu que dans le même temps environ et dans des circonstances identiques, le rendement des diverses variétés de bactéries du vinaigre de bière n'est pas à beaucoup près le même. On doit donc certainement admettre, au moins pour quelques-unes des trois variétés, la formation de produits secondaires.

D'ailleurs, même chez la variété qui donne le plus fort rendement, le *B. rancens mucíparum*, la différence ne saurait être entièrement attribuée à l'évaporation de l'alcool. En effet, des expériences spéciales ont montré qu'en sept jours, un liquide renfermant 4,78 vol. % d'alcool, et placé dans le thermostat (dans des circonstances semblables à celles de nos expériences d'acétification), perdait 1,28 % quand il était renfermé dans un gobelet et 0,58 % dans un ballon, c'est à dire 26,8 et 12,1 % de l'alcool en présence. Il faut songer de plus que, dans les expériences d'acétification, l'évaporation d'alcool n'a lieu que dans les premiers temps, parce que plus tard presque la totalité de l'alcool a disparu et que toutes les acétifications n'ont qu'une courte durée. On doit donc attendre une évaporation d'alcool beaucoup plus faible que ci-dessus, et celle-ci ne peut donc expliquer le déficit entier. Quelques exemples rendront ceci plus clair.

Dans l'expérience I (tableau ci-dessus) le titre acidimétrique 35 a été atteint en trois jours en gobelet; l'évaporation de l'alcool a donc été tout au plus de $\frac{3}{7} \times 26{,}8\,\% = 15{,}3\,\%$; ce nombre ajouté à 79,2 donne 94,5 %; c'est-à-dire un déficit de 5,7 %.

Dans l'expérience V la teneur 61 a été atteinte, en ballon, au bout de 3 jours; l'évaporation de l'alcool a donc été tout au plus de $\frac{3}{7} \times 12{,}1 = 5{,}2\,\%$; ce nombre ajouté à 88,5 donne en tout 93,7, c'est-à-dire un déficit de 6,3 %; etc.

Ce qui précède montre, je pense, suffisamment que la différence entre les quantités observée et calculée d'acide acétique chez le *B. rancens* var. *mucíparum* et à plus forte raison chez les *B. rancens* et *B. rancens* var. *zythi*, qui donnent dans le même temps un rendement moindre, ne peut être uniquement attribuée à l'évaporation de l'alcool.

Il doit donc se former des produits accessoires. On songera surtout aux corps suivants: acide carbonique, acide succinique et aldéhyde.

Pasteur a montré qu'il prend naissance de l'acide succinique [1]).

---

[1]) Etudes sur le vinaigre, p. 80.

Mais la quantité en est si petite que M. Brown n'a même pas pu réussir à déterminer la composition de l'acide non volatil [1]). La formation de cet acide ne pourra donc guère servir à expliquer le faible rendement en acide acétique.

Voici comment j'ai montré qu'il se forme de l'aldéhyde. De la bière additionnée d'un peu d'alcool, donnant un mélange absolument exempt d'aldéhyde, fut introduite dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, toujours environné de glace. Le liquide fut ensemencé au moyen du *B. rancens* var. *zythi*, et le tout placé dans un espace où la température restait environ de 25° C. Au bout de 4 jours il s'était formé un voile. Le liquide fut alors soumis à la distillation, et les vapeurs recueillies dans une solution de fuchsine décolorée par l'anhydride sulfureux [2]). Cette solution se colora faiblement, mais nettement. Cependant la quantité d'aldéhyde ainsi décelée est trop faible pour expliquer le déficit d'acide acétique [3]).

Nous avons déjà vu antérieurement qu'outre de l'acide acétique, il se forme de l'anhydride carbonique. Se pourrait-il que c'est à cette circonstance qu'est dû le phénomène qui nous occupe? Les expériences ci-dessus ne permettent pas de résoudre la question, comme les quantités des produits formés ne peuvent être déterminées qu'approximativement. Dans le cas du *B. aceti*, nous avons vu qu'avec le mélange minéral, environ 2,0 et 4,7 % de l'alcool étaient transformés en CO_2. Il n'y a donc pas de doute que la production de CO_2 est une des causes principales du déficit en acide acétique.

On voit aussi que chez *B. rancens* var. *muciparum* [4]) le développement d'anhydride carbonique est bien moins important que chez les autres variétés, ce qui correspond à un plus fort rendement d'acide acétique.

Il est donc clair que la production de CO_2 joue ici un rôle important; la formation d'acide succinique et d'acétaldehyde a moins d'im-

---

[1]) *Journ. Chem. Soc.* XLIX, p. 176, 1886.

[2]) Gottermann. Praxis des organ. Chemikers, p. 132.

[3]) Je n'ai pu réussir au contraire à déceler la présence d'aldéhyde dans le vinaigre de copeaux par la méthode de L. Simon (*Compt. rend.* T. CXXV. p. 1105, 1897) au moyen de nitroprussiate de sodium et de triméthylamine.

[4]) Une expérience préliminaire au moyen de *B. rancens* conduisit à ce résultat, qu'ici encore la production de CO_2 était bien plus forte que chez la variéte submergée.

portance; et il se peut très bien qu'il y ait formation d'autres produits secondaires encore, dont on sait peu de chose jusqu'ici.

J'ai entrepris quelques recherches relatives à l'influence de divers corps sur l'acétification. Je n'entrerai pas ici dans le detail des expériences, me contentant d'en donner succinctement les résultats.

Il est aisé de voir qu'ici encore nous devrons examiner si c'est la croissance ou bien la fonction acétifiante qui se modifient par l'addition d'un corps déterminé. J'ai toujours tenu compte de cette double influence possible. Je me suis surtout tenu à l'examen de ce qui se passe quand on fait varier la teneur en alcool et en acide acétique.

Or cette influence peut être déterminée de deux manières différentes: en mesurant le retard éprouvé par le fonction acétifiante, ou en dosant la quantité de matière qu'il faut ajouter pour l'arrêter tout à fait.

Il y a d'ailleurs encore deux cas à considérer: on pourra déterminer la quantité de matière qui arrête la croissance, c'est-à-dire la dose antigénétique, et celle qui entrave l'acétification, sans que les bactéries aient besoin de se développer davantage, c'est-à-dire la dose antizymotique [1]).

J'ajouterai tout de suite que je n'ai pas poursuivi bien loin mes recherches dans cette dernière voie, attendu que l'addition de diverses substances a peu ou point d'influence sur l'acétification considérée à part.

Je suis cependant en mesure de déduire de diverses expériences que la quantité antizymotique n'est jamais inférieure à la quantité antigénétique, mais toujours égale à cette quantité ou plus grande qu'elle. Jamais, en effet, je n'ai pu observer qu'un développement bactérien en présence d'alcool ne fût pas accompagné de production d'acide acétique. J'ai pu constater au contraire que l'acétification est possible sans croissance [2]).

Quant à la dose antigénétique elle-même, je l'ai déterminée pour un grand nombre de substances: alcool, acide acétique et autres acides, sels et sucres. Renvoyant à ma thèse [3]) pour les détails, je ne donnerai ici que brièvement les résultats obtenus avec l'alcool et l'acide acétique.

---

[1]) C'est à tort que MM. Chassevent et Richet, (*Compt. rend.* CXVII, p. 674, 1893) nomment cette dose „antibiotique"; ce terme doit en effet désigner de préférence la dose mortelle.

[2]) Voir ci-dessus, p. 219.

[3]) Voir pp. 83 et ssv.

On ne sait que peu de chose de l'influence exercée par la teneur en alcool sur l'acétification.

M. Lafar [1]) pense que l'alcool favorise l'acétification, mais l'expérience sur laquelle il fonde cette opinion n'a guère de valeur. Il opère avec le *B. pasteurianum*, en se servant de diverses substances nutritives. De plus il se peut fort bien que, par l'évaporation, la teneur en alcool soit devenue précisément le plus faible dans les ballons où il la croit la plus forte [2]).

M. Zeidler montra [3]) que l'alcool est nuisible en toute quantité au développement du *Termobacterium aceti*; au-dessus de 15 % il n'y a plus multiplication du tout. Au contraire, l'acétification se montra le plus forte, au bout de dix jours, dans un liquide renfermant 6 %, de telle sorte que ces expériences semblent fixer à 6 % d'alcool la teneur optimum. Or il est parfaitement possible qu'au bout de dix jours l'acide acétique formé ait été brûlé en partie; et tout ce qui est donc prouvé, c'est qu'une teneur en alcool supérieure à 7 % est nuisible à l'acétification.

Mes expériences, faites uniquement sur des variétés du *B. rancens*, avec de la bière bouillie comme substratum, m'ont conduit aux résultats suivants:

1°. L'alcool ne favorise en aucune proportion la croissance;

2°. Une teneur inférieure à 4 % n'a aucune influence sur le développement; au-delà de cette proportion, l'alcool le retarde.

3°. Un teneur supérieure à 9 % arrête le croissance.

4°. Il n'y a pas de proportion d'alcool qui, en permettant la croissance, ait quelque action sur la fonction acétifiante.

Une expérience fait sur le *B. rancens* var. *zythi* tranche, à ce que je vais montrer, la question de savoir quelle est la teneur maximum en alcool susceptible d'être transformée en acide acétique.

Le titre maximum atteint dans cette expérience était 120, ce qui équivaut à 7,2 % d'acide, ou bien, en supposant un rendement de 100 %, à 6,8 vol. d'alcool. Or, toutes mes expériences ont montré que même pour une faible teneur en alcool, et par suite dans des circonstances

---

[1]) *Centralbl. f. Bakt.* 2e Abt. I, p. 138, 1895.

[2]) Ce qui montre que M. Lafar s'est servi de bière encore alcoolique, c'est qu'il s'est formé plus d'acide que n'a pu en fournir l'alcool ajouté.

[3]) *Centralbl. f. Bakt.* 2e Abt. II, p. 734, 1896.

favorables, ce rendement est en moyenne chez *B. rancens* var. *zythi* de 77,2. Comme ce nombre diminue encore pour une teneur plus forte, il y a eu dans le cas cité ci-dessus au moins 8,8 % d'alcool transformé en acide acétique.

La quantité susceptible d'être décomposée avant qu'il y ait croissance, et sans que l'alcool ait besoin de s'évaporer en partie, est donc supérieure à 8,8 %, mais ne sera pas beaucoup plus forte. En effet, une teneur de 11 % est déjà à tel point nuisible aux bactéries, qu'elles ne commencent à se multiplier qu'au moment où la teneur en alcool est descendue par évaporation à 5,5 %. C'est ce qui résulte de la faible production d'acide acétique.

L'évaporation de l'alcool fait qu'il est très difficile de déterminer exactement la dose antigénétique.

L'influence de l'acide acétique sur l'acétification n'a été non plus que peu étudiée. Pasteur ajouta toujours à ses liquides nutritifs un peu de vinaigre [1]) — une manière de faire qu'il avait empruntée aux vinaigriers. Il semble donc avoir cru que l'acide acétique favorise le développement.

Je montrerai cependant que cette manière de voir était erronée, et que l'addition d'acide n'a d'autre utilité que d'exclure le *S. mycoderma*, qui ne se développe déjà plus à un titre acidimétrique de 17. C'est du reste un moyen dont se servent les vinaigriers pour obtenir un acide acétique de titre très élevé, ce qui réclame que l'addition d'alcool n'ait lieu que très lentement. Pour la fabrication de vinaigre de bière l'addition d'acide acétique n'aurait aucune utilité, attendu que, comme je l'ai montré antérieurement [2]), les bactéries du vinaigre de bière sont tuées par un titre acidimétrique compris entre 125 et 130, un titre qui peut être atteint même dans un liquide non acidifié.

J'ai pu reconnaître, de même que pour l'alcool, que l'acide acétique n'exerce aucune influence sur la fonction acétifiante et peut bien retarder la croissance, mais ne la favorise jamais.

Mes expériences sur les *B. rancens* var. *zythi* et *B. rancens* var. *muciparum* ont montré que l'acide acétique ne modifie pas la fonction acétifiante. Elles ont permis de voir qu'après que le nombre maximum

---

[1]) Etudes sur le vinaigre, pp. 75 et 20.

[2]) Voir ma thèse, p. 26.

des calculs est atteint, la vitesse d'acétification demeure environ constante malgré que la teneur en acide augmente constamment. Tout au moins ne remarque-t-on pas d'augmentation ni de diminution régulière.

L'influence de l'acide sur la croissance est au contraire manifeste; le développement diminue à mesure que la teneur en acide augmente. Finalement, un titre est atteint qui rend la croissance entièrement impossible.

IV. Oxydation de substances diverses.

La bibliographie relative à l'action des bactéries acétifiantes sur d'autres alcools et sur les sucres est déjà considérable. J'ai brièvement rapporté dans ma thèse les résultats principaux obtenus jusqu'ici sur ce domaine [1]). Mes propres expériences ont surtout porté sur le glucose, les acides organiques et leurs sels.

1. *Oxydation de glucose.* De la bière désalcoolisée, additionnée de 4 % de glucose, fut ensemencée de diverses variétés du *B. rancens.* Comme les bactéries acétiques ne peuvent fabriquer d'acide aux dépens de cette bière, une acétification éventuelle ne pourrait être attribuée qu'à une action sur le glucose. Voici quels furent les résultats de cette expérience.

3 ballons, A, B, C, renfermant de la bière désalcoolisée avec 4 % de glucose. Ensemencés le 22 novembre A au moyen du *B rancens.*
B „ „ „ *B rancens* var. *zythi.*
C „ „ „ *B rancens* var. *muciparum.*

Titre acidimétrique.

	A.	B.	C.
26 nov.	9	8,5	6,5
30 „	11	9	12
6 déc.	12,5	9,5	12,5
21 „	15	9,5	15,5
10 janv.	15	—	—

[1]) Voir pp. 98 ssv.

Le glucose a donc été transformé en acide gluconique, mais moins par le *B. rancens* var. *zythi* que par les deux autres variétés.

Une autre expérience montra que dans l'extrait de malt, sans addition de glucose, il y a tout aussi bien production d'acide. Pour m'assurer si c'est le glucose seul ou aussi le maltose qui sont attaqués, j'ajoutai à l'extrait de malt respectivement 5 % de maltose et de glucose. Voici le résultat de cette expérience.

3 ballons, A, B, C, contenant de l'extrait de malt.
A sans addition.
B après addition de 5 % de maltose.
C „ „ „ 5 % „ glucose.
Ensemencé le 24 mars au moyen du *B. rancens* var. *zythi*.

Titre acidimétrique.

	A.	B.	C.
29 mars	13	12	15
31 „	14	12	16
9 avril	13	10	20
26 „	10	7	16
10 mai	7	7	6,5

Ce tableau montre que par l'addition de glucose l'acide formé augmente, tandis que l'addition de maltose provoque une diminution d'acide. La concentration du maltose a donc été trop forte, et il est prouvé une fois de plus que le sucre n'est pas attaqué par les bactéries acétifiantes. L'acide formé dans l'extrait de malt seul a donc dû prendre naissance aux dépens de glucose déjà présent dans la solution. Admettant que l'acide gluconique est un acide monobasique de la formule $C_6H_{12}O_7$ [1]), la quantité de glucose contenue au début dans l'extrait de malt a dû être au moins de 2,16 %.

Une autre expérience montra que le *B. rancens* var. *muciparum* se conduit à l'égard de l'extrait de malt tout comme le *B. rancens* var. *zythi*.

J'ai enfin reconnu que le *B. rancens* ne forme d'acide ni aux dépens du saccharose, ni aux dépens du maltose ou du lévulose. Dans les cas

[1]) Boutroux, *Compt. rend.* XCI, p. 236, 1880.

du *B. aceti* et du *B. xylinum* je n'ai examiné que le sucre de canne. L'un et l'autre donnent un acide, mais non directement aux dépens du sucre; ils intervertissent d'abord celui-ci, comme le montrent les expériences qui suivent.

J'avais été frappé du fait que le *B. aceti* comme le *B. xylinum* donnent dans une solution additionnée d'eau de levûre, aux dépens de sucre de canne, un corps qui réduit la liqueur de Fehling. Il s'agissait de savoir si ce corps peut être du sucre interverti ou peut être un acide, bien que cette dernière hypothèse parût peu probable. En effet, l'acide gluconique n'a pas de pouvoir réducteur à l'état pur.

Pour élucider ce point, je fis usage d'une observation antérieure, qui m'avait appris qu'une variété du *S. mycoderma*, isolée du malt, ne se développe pas dans de l'eau de levûre désalcoolisée, même quand elle renferme du sucre de canne ou de l'acide gluconique. Or si le corps réducteur formé par les bactéries acétifiantes de plus haut est attaqué par le *S. mycoderma*, il est très probable que c'est du sucre interverti. L'expérience fut faite comme suit. La solution de sucre de canne dans l'eau de levûre, où *B. aceti* s'etait développé pendant deux jours, et qui réduisait énergiquement, fut bouillie après neutralisation partielle de l'acide formé au moyen de carbonate de calcium, dans le but d'empêcher la formation de sucre interverti par ébullition du liquide acide. Le liquide suffisamment stérilisé fut ensemencé au moyen du *S. mycoderma*, qui se développa bien, montrant ainsi la présence de glucose. On voit donc que *B. aceti* intervertit le sucre de canne avant de donner naissance à un acide.

Nous devrons donc reconnaître aux bactéries acétifiantes trois fonctions à l'égard de ce groupe de substances: 1°. l'oxydation des alcools avec formation d'acides, parmi lesquels l'acide acétique est ultérieurement oxydé à l'état d'eau et d'anhydride carbonique; 2°. la transformation de la mannite en lévulose et de la sorbite en sorbose; 3°. l'interversion du sucre de canne.

Ces trois actions si différentes sont sans doute aptes à témoigner de la grande multiplicité des fonctions physiologiques chez les bactéries acétifiantes.

2. *Oxydation de l'acide acétique.* Mes expériences relatives à l'action des bactéries acétifiantes sur l'alcool éthylique m'avaient déjà montré que, dès que le maximum d'acide est atteint, il peut se produire deux

phénomènes, qui se traduisent également dans les courbes: 1°. la teneur en acide acétique demeure constante ou augmente un peu par l'évaporation; 2°. cette teneur diminue.

Le premier cas se réalise même alors que les bactéries sont vivantes, de sorte qu'il est établi que les bactéries acétifiantes ne doivent pas nécessairement dans toutes les conditions attaquer l'acide acétique.

M. Zeidler a trouvé [1]) que si la concentration de l'acide est trop forte, il n'y a pas oxydation. J'ai reconnu à mon tour que *B. rancens* attaque le vinaigre du titre 61, mais non celui du titre 62; *B. rancens* var. *zythi* l'attaque encore jusqu'au titre 72 et *B. rancens* var. *muciparum* jusqu'au titre 79; du moment toutefois que ce titre atteint respectivement 78 et 82, la teneur en acide ne diminue plus.

J'ajouterai encore ici que d'après M. Zeidler — ce que je suis d'ailleurs en mesure de confirmer — *Termobacterium aceti* n'attaque déjà plus le vinaigre du titre 43; l'on voit donc que le pouvoir oxydant des différentes variétés du type *rancens* à l'égard de l'acide acétique n'est pas à beaucoup près le même. Il ne semble pas exister de différence sous ce rapport entre les bactéries membranogènes et celles qui mènent une vie submergée.

Il arrive que l'acide acétique disparaît complètement, mais il se peut aussi que l'acide acétique ne soit qu'incomplètement décomposé et que le titre reste constant au bout d'un certain temps. Dans ce dernier cas toutes les bactéries ont péri, ce qui montre que l'oxydation de l'acide acétique s'accompagne d'une diminution de vitalité des ces organismes. Ce fait concorde d'ailleurs avec une autre observation que j'ai pu faire et suivant laquelle des bactéries empruntées à un liquide d'où tout l'alcool a disparu et où commence l'oxydation de l'acide acétique, attaquent beaucoup plus lentement un liquide alcoolique que les bactéries provenant d'un liquide en voie d'acétification.

Dans ces expériences, les bactéries acétifiantes étaient en grand nombre avant que l'oxydation de l'acide acétique ne commençât; on a donc ainsi déterminé la quantité antizymotique d'acide pour les diverses variétés, et non la quantité antigénétique. En présence d'alcool, la quantité antigénétique d'acide acétique est, pour le *B. rancens*, comprise entre les titres 56 et 60 (durée de l'expérience: une semaine); et

---

[1]) *Centr. f. Bakt.*, 2e Abt. II, p. 736, 1896.

d'autres expériences montrent que cette valeur est plus élevée pour les *B. rancens* var. *zythi* et *B. rancens* var. *muciparum*.

Il m'a semblé superflu de déterminer cette quantité en l'absence d'alcool, attendu que l'alcool en présence dans les expériences antérieures n'a pu avoir une action nuisible.

Comme on peut donc admettre que l'action antigénétique est ici aussi régulièrement plus faible que l'action antizymotique, il résulte de ceci que le titre diminue toujours quand des bactéries acétifiantes se développent dans le vin en l'absence d'alcool.

Les déterminations exactes font défaut, mais il est dans tous les cas certain que les quantités antigénétiques et antizymotiques ne diffèrent pas énormément ou sont peut être même identiques. C'est ce qui résulte aussi du fait que dans mes expériences où il y eut acétification sans croissance, je n'observai jamais de diminution de la teneur en acide acétique, en dépit des faibles titres. Si notre raisonnement est exact, il y aura entre l'alcool et l'acide acétique cette grande différence que l'alcool peut être décomposé sans que les bactéries acétiques aient besoin de croître, tandis qu'il n'en est pas de même de l'acide acétique.

3. *Oxydation d'autres acides.* Déjà M. Seifert [1]) a tâché d'étudier l'action des bactéries acétiques sur les acides propionique et butyrique normal. Il trouva que, si le titre acidimétrique ne dépasse pas 8,5, les bactéries ne se développent pas dans l'eau de levûre, tandis que dans l'extrait de malt on observe un très faible développement, accompagné d'une augmentation de la teneur en acide, par suite de la formation d'acide gluconique. M. Seifert conclut de ces expériences qu'a cette concentration les bactéries employées, *B. pasteurianum* et *B. Kützingianum* n'attaquent pas l'acide propionique ni l'acide butyrique normal. Cependant cette conclusion me paraît erronée. En effet, dans les expériences avec l'eau de levûre les bactéries ne se sont pas développées, et n'ont donc pas pu attaquer les acides; dans les expériences avec l'extrait de malt, d'autre part, peu de bactéries seulement ont été actives. Or il n'y a pas moyen, comme M. Seifert l'observe lui-même, de décider si une augmentation de la teneur en acide par formation d'acide gluconique avait été peut être accompagnée d'une destruction de l'acide ajouté; et les expériences, à mon avis, ne prouvent donc rien.

---

[1]) *Centr. f. Bakt.* 2e Abt. III, p. 396, 1897.

Dans le but d'examiner si les bactéries acétifiantes sont capables d'oxyder d'autres acides que l'acide acétique, j'ai fait les expériences suivantes, dans lesquelles je fis usage de bière désalcoolisée. Le *B. rancens* se développa bien et abaissa en une couple de jours le titre acidimétrique de 2,5 à 2, par oxydation d'une partie de l'acide acétique. Si donc après concentration il était resté une trace d'alcool ceci n'aurait pu nuire aux expériences.

C'est à ce liquide nutritif excellent que furent ajoutés les divers acides que je me proposais d'examiner; le titre atteint était de 13,5 à 14, dont 11 à 11,5 seulement doit donc être attribué à l'acide ajouté. Si cette proportion se montrait nuisible au développement, j'ajoutais moins d'acide. Puis les liqueurs furent stérilisées, je procédai à une détermination exacte du titre, et j'ensemençai au moyen du *B. rancens*, en partant toujours d'une membrane vigoureuse formée sur la bière. Seules les expériences relatives à l'acide gluconique furent disposées de telle sorte que l'acide devait être formé avant d'être attaqué. Je traiterai séparément ces expériences à la fin du paragraphe.

Voici quels furent les résultats de cette expérience:

Acide propionique titre 13. Pas de croissance même au bout de 25 jours; à cette concentration l'acide est donc un poison.

Je répétai l'expérience en ajoutant de l'acide propionique jusqu'au titre 8 (5,5 sur le compte de l'acide). Les bactéries se développèrent bien, mais je n'observai pas de diminution plus forte que jusqu'au titre 7, qu'il faut attribuer à la décomposition de l'acide acétique en présence.

Finalement j'ajoutai à de la bière désalcoolisée 1,2 % d'alcool propylique, et j'ensemençai au moyen du *B. rancens*; au bout de six jours les bactéries s'étaient bien développées et le titre acidimétrique s'était élevé à 16. Comme cette teneur demeura constante les jours suivants, et que les bactéries se montrèrent cependant encore vivantes, l'expérience prouve que l'acide propionique n'est pas décomposé [1])

Ayant ainsi acquis la conviction que *B. rancens* ne décompose pas l'acide propionique, je n'ai pas poursuivi ces expériences. Je montrerai cependant dans la suite que *B. aceti* est capable d'oxyder le propionate de calcium.

---

[1]) La formation d'acide propionique résulte des expériences ci-dessus rappelées de M. Seifert.

Acide butyrique. On pouvait s'attendre à ce que l'acide butyrique donnerait des résultats analogues à ceux de l'acide propionique. C'est pourquoi je n'ajoutai qu'une petite quantité d'acide, jusqu'au titre 6 (c'est-à-dire 3,5 à mettre sur le compte de l'acide), Au bout de six jours les bactéries s'étaient assez bien développées; le titre acidimétrique avait atteint 5, l'acide acétique en présence avait donc été décomposé, mais même au bout de quinze jours il n'y eût pas moyen d'observer une plus forte diminution de la teneur en acide. Quand j'ajoutai 1,2 % d'alcool butylique à de la bière désalcoolisée, le titre monta jusque 12. Malgré que les bactéries fussent en grand nombre, l'acide ne fut pas attaqué [1]), ce qui concorde avec les expériences précédentes. L'acide butyrique n'est donc pas oxydé davantage par *B. rancens.*

L'acide lactique est attaqué par *B. rancens*; une liqueur de titre 12 n'en présentait plus que 4 au bout de cinq jours; dans une deuxième expérience ce titre était descendu en six jours de 10 à 3. La forme des cellules n'est pas modifiée peu l'acide lactique.

Parmi les acides bibasiques on songe tout d'abord à *l'acide oxalique.* Un titre de 12,5 ne permet pas le développement des bactéries. Dans une deuxième expérience j'ajoutai de l'acide jusqu'au titre 4,5 seulement (dont 2 reviennent donc en réalité à l'acide oxalique). Cependant il n'y eut pas encore développement et le titre ne diminua pas. On ne peut donc encore rien conclure quant à l'oxydation de cet acide, mais d'autres expériences rendent assez improbable que les bactéries acétifiantes l'attaquent.

Il en est tout autrement d'un homologue de cet acide, *l'acide succinique.* Les bactéries acétifiantes ramenèrent en cinq jours le titre de 13 à 2, si bien qu'ici il y a eu oxydation complète. Examinées au microscope, les cellules étaient demeurées absolument normales.

Le monoxacide de l'acide succinique, *l'acide malique,* se conduisit encore un peu différemment. Il fut également assez vite attaqué, mais un peu plus lentement cependant que l'acide succinique. Il fallut quatre jours pour ramener le titre de 12 à 2,5, et dans une deuxième expérience il ne passa de 11 à 2 qu'en treize jours. L'aspect des cellules était ici très singulier; parmi les nombreuses formes peu ordinaires

[1]) La formation d'acide butyrique normal résulte également des expériences de M. Seifert.

on remarquait des cellules fortement allongées, ou bien renflées, ou creusées de vacuoles; enfin de nombreuses cellules avaient conservé la forme normale.

L'acide citrique fut vivement attaqué au titre de 12,5, de manière que celui-ci n'était que de 2 au bout de 12 jours; dans une autre expérience il était descendu de 12 à 2,5 en vingt jours. De même que sous l'influence de l'acide malique, la forme des cellules avait ici aussi subi des modifications profondes. Les cellules aberrantes étaient cependant ici en petit nombre.

Il n'est pas sans intérêt de comparer la vitesse avec laquelle ces divers acides sont attaqués. C'est l'acide acétique qui subit de beaucoup le plus facilement l'oxydation. De l'acide acétique fut ajouté jusqu'au titre 14 à de la bière désalcoolisée; *B. rancens* réduisit ce titre en deux jours à 5, et en trois jours à 2. L'acide succinique tient la deuxième place sous ce rapport; puis viennent l'acide lactique, l'acide citrique et l'acide malique, qui sont à peu près également oxydables. Ne sont pas attaqués l'acide tartrique, l'acide propionique, l'acide butyrique et très probablement aussi l'acide oxalique.

Ces expériences d'oxydation ont été partiellement répétées avec le *S. mycoderma*, ce qui m'était suggéré par ce que cet organisme se rencontre dans la nature concurremment avec les bactéries acétifiantes, et possède, comme ces dernières, la propriété de brûler l'acide acétique avec production d'anhydride carbonique et d'eau. Je fis usage pour cette expérience d'une variété isolée de la poussière de malt d'une brasserie.

J'opérai comme dans le cas des bactéries acétifiantes, sauf que la température était d'environ 20° C., attendu qu'elle est le plus favorable au développement du *S. mycoderma*. Voici les résultats de ces expériences.

Acide acétique: la dose antigénétique est plus petite que chez les bactéries acétifiantes: elle est atteinte pour un titre de 17 (± 60 chez les bactéries du vinaigre de bière). L'oxydation est aussi plus lente quand la teneur en acide est plus faible. C'est ainsi qu'un titre de 13,5 était resté constant pendant les trois premiers jours, et n'était ramené à 5 qu'au bout de six jours. Dans une autre expérience le titre fut ramené en 11 jours de 14,5 à 4.

Acide lactique: un titre de 13 descendit en 18 jours de 13 à 4.

Acide malique: le titre descendit en sept jours de 12 à 4.

Acide tartrique: un titre de 13 n'empêcha pas la croissance, mais l'acide ne fut pas attaqué.

Acide citrique: un titre de 13 fut ramené en 12 jours à 6, en 19 jours à 4.

Ces résultats démontrent la grande analogie, au point de vue de l'oxydation des acides, entre deux organismes aussi différents que les bactéries acétifiantes et le *S. mycoderma*.

En général cependant c'est le *B. rancens* qui possède le pouvoir oxydant le plus intense, sauf à l'égard de l'acide malique, qui est plus aisément attaqué par le *S. mycoderma*.

L'ordre dans lequel les acides sont attaqués par le *S. mycoderma* est différent de celui dans lequel les bactéries acétifiantes l'attaquent. Ils se succèdent comme suit: acide acétique, acide malique, acide lactique et acide citrique; l'acide tartrique n'est pas attaqué, ici comme chez les organismes du vinaigre. Ce qui toutefois est remarquable, c'est que le *S. mycoderma* ne réduit jamais le titre jusque 2; il faut donc qu'il produise en même temps un acide.

Je passe maintenant à l'action exercée sur l'acide que les bactéries acétifiantes forment aux dépens du glucose, l'acide gluconique.

Nous avons vu au premier paragraphe que dans trois expériences relatives à l'allure de l'acétification dans l'extrait de malt, le titre commença par monter, pour baisser lentement au bout d'un certain temps.

Or il a été démontré d'autre part que l'acide formé résulte du glucose et non du maltose; et il est donc prouvé par là même que les bactéries du vinaigre de bière décomposent l'acide gluconique. Au contraire, d'autres expériences, dans lesquelles du glucose fut ajouté à de la bière désalcoolisée nous ont montré qu'il y eut formation d'acide gluconique; mais un titre déterminé ayant été atteint, ce titre ne diminua pas dans le même temps que les mêmes bactéries mirent à le réduire dans les expériences précédentes. Ici il n'y eut donc pas oxydation de l'acide gluconique.

L'oxydabilité de cet acide semble donc dépendre de la nourriture azotée, différente dans l'extrait de malt et dans la bière. Si cette explication est exacte nous aurions affaire ici à un cas de même nature que celui observé à propos de la nourriture génétique, où la nature des matériaux azotés décide si un corps pourrait ou ou non fournir le carbone indispensable.

4. *Oxydation de sels.* La décomposition observée chez les acides organiques m'a amené à étudier aussi quelques sels à ce point de vue. La méthode appliquée fut la suivante.

De la bière désalcoolisée et gélifiée fut additionnée de 3 % de lactate de calcium et filtrée. La gélatine claire fut portée à l'ébullition et versée dans une cuvette, puis ensemencée après sodification par des stries des *B. rancens*, *B. pasteurianum* et *B. aceti*. Au bout de deux jours la gélatine était devenue complètement trouble autour des stries du *B. rancens* et du *B. pasteurianum*; il en fut de même au bout de cinq jours autour de la strie du *B. aceti*, mais avec moins d'intensité.

Il s'agissait de déterminer la nature du précipité, qui semblait pouvoir être du carbonate ou de l'oxalate de calcium. La solubilité dans l'acide acétique dilué démontra que c'était du carbonate, ce qui fut confirmé par l'apparition de bulles gazeuses quand l'acide agissait sur un endroit recouvert d'une lamelle couvre-objet. Le lactate de calcium avait donc été attaqué par les bactéries avec formation de carbonate de calcium.

L'expérience fut répétée avec 3 % d'acétate de calcium. Il y eut également formation d'un précipité de carbonate, mais seulement au bout d'un temps beaucoup plus long que dans le cas précédent. Dans des expériences ultérieures je pris non des quantités pondérales égales, mais des quantités équivalentes, environ 0,1 gr. mol. au titre, c'est-à-dire 3 % de lactate de calcium et 1,76 % d'acétate. Ici encore il se forma bien plus rapidement du carbonate sur la plaque au lactate que sur celle à l'acétate. On voit donc que le lactate est plus facilement attaqué par les bactéries acétifiantes que l'acétate, tandis que pour les acides correspondants l'inverse a lieu. Cette circonstance s'explique à mon avis par ce que les acides lactique et acétique ne sont nullement comparables, l'acide lactique étant ionisé environ sept fois plus que l'acide acétique. Or j'ai reconnu que l'ion d'hydrogène contrarie fortement la croissance des bactéries acétifiantes [1]), et il n'est donc pas douteux que l'acide lactique exerce déjà une action nuisible à un titre encore inoffensif dans le cas de l'acide acétique. Au contraire les sels calciques sont également ionisés, ce qui permet de mieux comparer l'oxydabilité des deux acides.

---

[1]) Voir ma thèse, p. 97.

Finalement j'ai fait encore une expérience avec de la bière gélatinée désalcoolisée, additionnée de 2 % de propionate de calcium.

Les trois espèces se développèrent bien; cependant même au bout d'un mois et demi ni *B. rancens* ni *B. pasteurianum* n'avaient formé de carbonate de calcium, de sorte que cette expérience montre une fois de plus que les bactéries du vinaigre de bière n'attaquent pas l'acide propionique. Au contraire *B. aceti* avait attaqué le sel de calcium, et se distingue donc aussi à ce point de vue des deux variétés précédentes. Il est probable que cet organisme oxyde donc aussi l'acide propionique libre.

Résultats.

B. aceti et *B. xylinum* se distinguent de *B. rancens* et *B. pasteurianum* par le pouvoir d'intervertir le sucre de canne.

Les acides malique, citrique et chlorhydrique provoquent chez les bactéries du vinaigre de bière des modifications de forme très profondes.

En l'absence d'air les bactéries acétifiantes peuvent rester en vie, et réduisent alors le bleu d'indigo, le bleu de méthylène et le tournesol.

Le développement de ces bactéries est toujours accompagné de dégagement d'anhydride carbonique.

La nutrition des mêmes organismes se laisse diviser en nutrition génétique, qui détermine la croissance et la division cellulaire, et nutrition zymotique, qui n'est pas nécessairement accompagnée de croissance.

Les éléments indispensables à la nutrition génétique sont: *C*, *H*, *O*, *N*, *K*, *Mg* et *P*.

L'azote peut être emprunté à la peptone, l'asparagine, les nitrites ou les sels ammoniacaux, le *carbone* à l'acide acétique, l'acétate de sodium, le lactate de calcium, et, par les *B. aceti* et *B. xylinum*, aussi au sucre de canne. La nature de la nourriture carbonée détermine l'assimilabilité de certaines substances azotées et réciproquement.

Outre les substances déjà antérieurement connues, peuvent servir à la nutrition zymotique: l'acide lactique, l'acide succinique, l'acide citrique, l'acide malique, l'acide gluconique, le lactate de calcium, l'acétate de calcium et le propionate de calcium.

L'acide tartrique n'est pas attaqué par les bactéries acétifiantes.

Les quantités d'alcool et d'acide acétique compatibles avec la croissance n'ont aucune action sur la fonction acétifiante.

Au-dessous de 4 % l'alcool n'influe pas sur le développement; au-dessus il le retarde; vers 9 % il n'y a plus de développement.

L'acide acétique retarde la croissance à toute concentration.

Il me reste encore à remplir l'agréable devoir de remercier très sincèrement M. le professeur BEIJERINCK de l'appui qu'il n'a cessé de me prêter au cours de ces recherches, et de tout l'intérêt qu'il a pris à mon travail.

Laboratoire bactériologique de l'Ecole polytechnique à Delft.

SUR LES SONS DOMINANTS DES RÉSONNANTES, AVEC QUELQUES OBSERVATIONS SUR LA VOIX MORTE DES ADÉNOÏDIENS

PAR

H. ZWAARDEMAKER Cz.

Quand on répète les travaux classiques de nos devanciers ou qu'on met à l'épreuve les recherches si étendues des contemporains, dans les limites tout au moins où cela est possible sans outillage compliqué, on se trouve conduit par des voies diverses à la conclusion que les résonnantes *m, n, ng* doivent être considérées comme des voyelles de très faible hauteur de son.

Pour démontrer ce fait, on s'adressera de préférence au parler chuchoté, car s'il est possible de chanter du larynx, on ne pourra certainement jamais parler qu'au moyen de la bouche et des appareils annexes. C'est donc seulement dans l'aphonie et dans le chuchotement que le son parlé est pur, dépouillé de toute addition accidentelle. Dans le parler aphone, comme le présentent les hystériques et comme nous pouvons l'imiter, on sait que la fente de la glotte est largement ouverte et que le son prend naissance par ce que l'on souffle dans le pharynx et la cavité buccale, tout comme on pourrait le faire dans la main fermée. Le son est donc faible, mais cependant reconnaissable, et déterminé quant à sa nature par la forme et la capacité de la cavité insufflée. Au contraire, dans le chuchotement, on ferme la glotte, ainsi que le montrent les observations récentes de M. H. Gutzmann [1]), et l'on ne laisse ouverte que la portion

[1]) H. Gutzmann. Das Stottern, Frankfurt a/M. 1898, p. 199, (Voir pour l'explication de Czermak l'article de J. R. Ewald dans Heymann's *Hdb. d. Laryngologie* I, p. 194 et E. Sievers. Phonetik 1893, p. 27).

respiratoire, située entre les cartilages ariténoïdes et la paroi postérieure. Il prend alors naissance, dans le larynx ainsi disposé, un bruissement, qui „like all other prolonged notes, has a certain vague acoustic colour, derived from the prevalence of certain classes of vibrations, even though these vibrations are not of the perfectly synchronising kind which go to form a musical note" [1]). Ce bruissement est admirablement propre à faire naître par résonnance dans le pharynx et la cavité buccale les sons parlés appartenant à chaque position particulière de cette cavité. Ces sons deviennent alors, pour des oreilles saines, distinctement reconnaissables jusqu'à la distance de plusieurs mètres [2]). Cependant, les sons chuchotés ont pour les expériences des physiologistes le désavantage de pouvoir être très mal analysés par les appareils. Aussi ne s'en est-on que rarement servi après les observations célèbres de Donders [3]), qui l'amenèrent à découvrir les sons dominants des voyelles, que l'on nomme parfois aussi sons formants. Sans doute il s'est accumulé relativement à cette catégorie de sons une grande quantité de faits d'observation, mais malheureusement ceux-ci sont tous relatifs aux voyelles chantées, tout au plus criées. Dans ces conditions le son glottique a toujours fait sentir son influence nuisible, à un moindre degré peut être dans les cas où la nature des membranes fortement tendues et amorties, servant à l'enregistration, excluait les sons les plus bas. Or on a toujours fait usage de membranes sous une forme quelconque, depuis le phonautographe de jadis jusqu'au phonographe le plus moderne. Il n'y a qu'une seule exception, un seul travail qui soit exempt de ce défaut. C'est celui de Raps, qui fait usage des ondes sonores elles-mêmes pour enregistrer les vibrations au moyen d'un rayon d'inter-

---

Rosapelly, Soc. linguist. de Paris. 1896, p. 489 a d'autres idées relativement au parler chuchoté, qu'il est difficile de défendre quand on leur oppose les photographies de Gutzmann.

[1]) R. J. Lloyd. Speech sounds, dans *Phonetische Studien*, Bd. III, p. 276. — „Synchronising", dans notre nomenclature, devrait être nommé „periodical". Ce bruissement de la glotte ne fait donc pas non plus défaut quand on parle à haute voix; ce n'est que dans le chant qu'il disparaît devant la pleine masse sonore (cela se réalise tout au moins dans le chant hollandais, mais moins facilement en allemand. Voir H. Grassmann, *Ann. d. Physik*, N. F. Bd. 1, p. 609).

[2]) M. Guye, (*Tijdschrift v. Geneesk.*, 1897, II, p. 1071), dans l'examen des machinistes, considère 7 m. comme la distance normale; Bezold parle de 20 m. et Jankau de 10 m.; voir L. Blau, *Ber. Ohrenheilk*, 1895—96, p. 19.

[3]) F. C. Donders, *Arch. f. d. Holl. Beitr.* Bd. 1, p. 157, 1857.

férence sur une plaque photographique sensible. Or c'est précisément dans cette expérience que l'on a dû crier le plus fort pour obtenir un tracé un peu net. Il n'est donc guère étonnant que les auteurs ne soient pas encore bien d'accord sur les questions les plus élémentaires qui se posent ici.

Ce n'est pas ici le lieu de résumer dans un aperçu général de la bibliographie les résultats auxquels ont conduit ces recherches ardues. Je me permets de renvoyer à la courte liste d'ouvrages donnée en note [1]) et de conseiller la lecture du travail fondamental de M. Boeke, publié dans Pflüger's *Archiv.*, tome 50. Sans que j'aie même besoin de motiver cette simplification, on me pardonnera d'avoir restreint autant que possible le terrain à explorer en ne faisant usage que du parler chuchoté. Les sons qu'il faut alors soumettre à l'analyse sont peut-être plus faibles, mais dans tous les cas moins complexes et plus aptes à se laisser débrouiller par des moyens élémentaires.

Ce qu'il s'agit de faire est clair. Il faudra avant tout déterminer la hauteur de son des résonnantes. En effet, ces dernières, nos *m*, *n*, *ng*, constituent avec quelques *ou* d'intonation grave et parfois un *r* la basse dans l'échelle des sons parlés. Ceci seul suffirait déjà à rendre très désirable que cette lacune dans nos connaissances soit comblée. Cependant nous avons encore une autre raison, très importante à mon avis, pour entreprendre des recherches dans ce sens.

---

[1]) H. Grassmann, U. d. physik. Natur der Sprachlaute, *Ann. d. Physik N. F.* Bd. I, S. 606, 1877.

J. Lahr, Die Grassmann'sche Vokaltheorie im Lichte des Experiments *Ann. d. Physik N. F.*, Bd. 27, S. 95, 1896.

P. Wendeler, Schallbewegung einiger Konsonanten. *Diss.* Kiel 1886.

L. Hermann, Pflüger's *Archiv.* Bd. 45, S. 582, 1889.

H. Pipping, *Zeitschr. f. Biologie*, Bd. 27, S. 1 et 433, 1890.

L. Hermann, Pflüger's *Archiv.*, Bd. 47, S. 42, 44. 347, 1890. Bd. 48, S. 181.

Boeke, Pflüger's *Archiv*, Bd. 50, S. 297, 1890.

Hensen, *Zeitschr. f. Biologie*, Bd. 28, 1891.

R. J. Lloyd, Viëtor's *Phonetische studiën*, Bd. III, IV, V.

L. Hermann, Pflüger's *Archiv*, Bd. 53, S. 53, Bd. 58, S. 260.

A. Raps, *Ann. de Physik N. F.*, Bd. 50, S. 193, 215. 1893.

H. Pipping, *Zeitschr. f. Biologie*, Bd. 31, S. 524, 1894.

L. Hermann et H. Hirschfeld, Pflüger's *Archiv.* Bd. 61, S. 169, 1895.

E. Sauberschwarz, Pflüger's *Archiv.* Bd. 61, 1895.

Jaarboek der Rijks-Universiteit te Utrecht, 1897, blz. 65.

Un *m*, un *n* ou *ng* se forment en insufflant, la bouche fermée, l'appareil vocal entier. L'air s'échappe par les narines. Il importe peu qu'une narine ou les deux soient fermées, à condition que l'air trouve une issue. C'est alors seulement en effet qu'il peut être question d'une insufflation de la cavité de résonnance. Or M. Sänger [1]) a trouvé récemment que la résonnance principale naît dans la bouche et le pharynx et que les fosses nasales proprement dites n'ont guère d'influence. Quand je répétai ses expériences je fus frappé de ce qu'il ne faut pas prendre cette affirmation trop à la lettre, attendu que, du moment que les fosses nasales sont mises hors d'action, le son des résonnantes se modifie indubitablement. On ne peut cependant nier que si l'on prend en bouche un tube de 8 mm. de diamètre, par où l'air puisse s'échapper, le son reste un *m* ou un *n* passablement reconnaissable.

Le seule condition indispensable, selon mon opinion, c'est que le pharynx supérieur résonne simultanément avec la cavité buccale. Si cette dernière est demeurée accessible dans toute son étendue, c'est un *m* qui est prononcé; si la langue, comme pour la production d'un *d*, la partage en deux chambres, une antérieure et une postérieure, si bien que seule cette dernière résonne, on entend un *n*; si enfin le dos de la langue est en même temps reporté en arrière, à peu près de la même manière qu'en préparant l'explosion du *g*, il en résulte un *ng*. On se convaincra le mieux de ces diverses positions [2]) en projetant le profil d'une personne prise au hasard sur l'écran fluorescent d'une installation radiographique. L'obligeance de mon ami le docteur Kraft me fournit l'occasion de faire des observations à ce sujet [3]). Les mâchoires supérieure et inférieure frappent d'abord par leur ombre nettement dessinée, en avant desquelles se trouvent la pénombre des lèvres et en bas la silhouette indistincte du larynx. Dès qu'on s'est orienté de cette manière, il n'est pas difficile de découvrir la langue et le voile du palais, reconnaissables l'une et l'autre à leur ombre foncée. Or on voit, dans la prononciation de la lettre *m*, la langue s'aplatir contre le plancher de la

---

[1]) M. Sänger, Acustische Wirkung der Nasenhöhlen. Pflüger's *Archiv*. Bd. 63, p. 301, 1896.

[2]) Nullement les mêmes dans les divers mots; voir A. Melville Bell, the Science of Speech, 1897, p. 37.

[3]) Depuis ces observations, peut être même avant elles, d'autres analogues ont été faites par M. M. Scheier, *Arch. f. Laryngologie*. Bd. VII, p. 125, 1897.

cavité buccale; dans celle de l'*n* au contraire on la voit redresser sa partie antérieure, de manière à appliquer le sommet du renflement formé contre la voûte palatine; dans la prononciation de *ng* enfin la racine de la langue se rapprocher du voile du palais. Cette dernière région reste à peu près complètement immobile dans toutes ces opérations; elle reste presque flottante, de manière à ouvrir à l'air une plus large issue vers le rhinopharynx et les fosses nasales.

Considérons à présent d'un peu plus près les particularités anatomiques. Il doit nous frapper que les cavités auxquelles les voyelles nasales doivent leur cachet particulier sont des parois pleines, osseuses, tandis que les cavités de résonnance des autres voyelles sont pourvues de parois mobiles et musculeuses. Cette immobilité des cavités de résonnance des *m*, *n* et *ng* se retrouve dans les parties constituantes principales de l'appareil. Inutile d'y revenir encore pour le pharynx supérieur et les fosses nasales, mais le pharynx inférieur peut également passer pour rigide. L'observation du profil au moyen des rayons RÖNTGEN nous apprend: „Bei *m*, *n* und *ng* bleibt das Gaumensegel fast ruhig, es hebt sich nur mässig" [1]). Cependant la forme de la cavité buccale peut être modifiée dans la prononciation des résonnantes; mais comme c'est le rhinopharynx qui a le plus d'importance ici, ces changements de forme ne produisent que d'insignifiantes modifications de timbre. Ainsi n'est-on pas capable de prononcer les *m*, *n* et *ng* autrement que ne le permet l'état anatomique de la fosse pharyngo-nasale, tandis qu'on peut donner aux voyelles ordinaires, depuis l'*ou* jusqu'à l'*i*, les nuances de dialecte les plus diverses. Ceci revient à dire que les *m* et *n* doivent être des points fixes, suivant lesquels s'ordonnent dans le développement de la langue les autres voyelles. Entre la voyelle la plus basse *m* et la plus élevée, l'*i*, doivent trouver place toutes les voyelles qu'une langue, en se formant, a appris à distinguer. La voyelle *i* peut subir encore une légère augmentation de hauteur du son, si l'usage le rend désirable, mais l'*m* a sa hauteur de son invariable, que l'on ne peut modifier par aucun effort, quelque violent.

Des sons aussi bas que *m*, *n*, *ng* sont difficiles à produire sans qu'une explosion marque le début de la production du son, ou l'interrompe quand il a été soutenu un certain temps. Telle est la raison de ce que la réson-

[1]) SCHEIER, l. c. p. 125.

nante se combine toujours à une consonne explosive. Si elle suit ou précède immédiatement un *b*, il en résulte un *m*; un *d* dans les mêmes conditions en fait un *n*; un *g* à la suite en fait *ng*, un son qui dans la langue hollandaise ne se rencontre qu'à la fin d'une syllabe, tandis que l'*m* et l'*n* peuvent aussi la commencer. Il peut même arriver que l'explosion glottique se combine avec une résonnante, au moment où l'on tousse par le nez. Mais tout cela n'est pas une raison pour refuser aux lettres *m*, *n* et *ng* le caractère de voyelles. Aussi admet-on en général ces „demi-voyelles" comme on les appelle, dans les systèmes vocaux, à côté des voyelles proprement dites [1]).

Comme je l'ai dit ci-dessus, nos connaissances relatives aux sons dominants des voyelles nasales sont encore peu avancées. Tout ce qu'on peut en dire, c'est qu'elles doivent être plus basses que les *ou*'s des diverses langues européennes. HELMHOLTZ [2]) fut conduit à cette conclusion par le raisonnement. La cavité de résonnance, assez volumineuse, a une ouverture étroite, encore plus étroite que pour l'*ou*. C'est pourquoi la tonique de l'*m* et des voyelles voisines doit être très basse, et dans tous les cas plus basse que le fa_2, l'*ou* grave de HELMHOLTZ. M. O. WOLF se rallie à cette opinion [3]). Depuis cette époque, seul M. F. BEZOLD [4]) a agité cette question à propos de ses recherches sur les sourds-muets; ses résultats sont favorables à l'exactitude des appréciations antérieures: „Die wenigen Taubstummen, welche neben den übrigen auch diese Consonanten isolirt richtig zu wiederholen im Stande waren, besassen durchgängig eine Hörstrecke für Töne, welche mindestens bis zum *E* der grossen Octave herabreichte". C'est donc entre le mi_1 et le — fa_2 que nous devrons chercher les sons dominants de nos résonnantes [5]).

Mes premières tentatives de préciser échouèrent. J'avais essayé d'obtenir dans le miroir tournant, sans membrane, les images des flammes

---

[1]) Vocaloïdes de ROSAPELLY; voir aussi E. SIEVERS, *Phonetik*, 1893, p. 33. — O. BREMER, *Deutsche Phonetik*, 1893, pp. 130 et 136. A. MELVILL BELL, *Science of Speech*,, Washington, 1897. — WENDELER, opérant avec le phonautographe de Hensen, obtient aussi pour *m* et *n* des courbes de voyelles.

[2]) HELMHOLTZ, *Tonempfindungen*, 3e Aufl. p. 176.

[3]) O. WOLF, *Zeitschr. f. Ohrenheilkunde*, Bd. 20, p. 200, 1890.

[4]) F. BEZOLD, *Zeitschr. f. Ohrenheilkunde*. Bd. 30, p. 118.

[5]) BREMER, l. c. S. B. dit encore que „die vokalische Resonanz des *m* von der des *n* kaum verschieden klingt".

de König. On peut y réussir jusqu'à un certain point, quand on a recours aux flammes dites renversées, c'est-à-dire des flammes où ce n'est pas le bec qui renferme le gaz et le verre de lampe de l'air, mais où l'inverse a lieu. Dans l'un et l'autre cas les gaz brûlent et les particules de charbon sont portées à l'incandescence à la limite entre le gaz d'éclairage et l'air. Mais nos becs ordinaires ne conviennent guère à cet usage particulier. La flamme bleue donne peu de lumière, même quand on tâche de la colorer en jaune par le bromure de sodium. Quand je chuchotai donc une résonnante dans le courant d'air se rendant au bec, la flamme tressauta bien, mais son image, trop mal éclairée, ne put être analysée. Plus tard, j'ai pu corriger ce défaut, mais le mouvement reste trop faible, et l'expérience ne réussit donc pas. Les flammes renversées auront encore toute une période de développement à parcourir avant d'être utilisables. J'en revins donc à l'interposition d'une membrane, à laquelle il fut facile de communiquer les vibrations des voyelles nasales. Quand on chuchote un peu fortement, mais surtout distinctement, on voit l'image lumineuse, si elle est bien distincte, présenter des oscillations verticales faibles mais régulières. Ces oscillations ne sont pas dues au son vocal, qui fait défaut dans le chuchotement. Le seul son qui soit produit est le son parlé résultant de l'insufflation du rhinopharynx, la cavité buccale et les fosses nasales, en partie aussi de la capsule de König. Les sauts de la flamme doivent être réellement attribués au son ou aux sons dominants.

C'est pour l'*n* que l'image de la flamme est le moins compliquée: une onde principale, qui se répète périodiquement et peut présenter dans sa portion descendante une faible ascension secondaire. Dans la flamme de *ng* ces maxima secondaires prennent une plus grande importance, sans toutefois acquérir la valeur de l'ascension principale. C'est au contraire ce qui se réalise plus ou moins pour l'*m*, dont la flamme offre de larges dentelures, permettant de distinguer, à l'observation même superficielle, deux ou trois maxima secondaires environ de même hauteur. Il serait peu exact de conclure déjà de prime abord que dans les vibrations sonores réelles le son fondamental et les sons formants auraient la même intensité. Il se peut parfaitement bien que c'est simplement la nature de la membrane qui a produit les formes observées. Cependant en fût il même ainsi, on n'en pourra pas moins conclure de la forme de l'image lumineuse que dans l'*m* les sons formants ont relativement plus d'importance que dans l'*n* et l'*ng*, et que les voyelles *u* et *ng* doivent

être considérées comme des sons parlés, constitués en majeure partie par un son unique, au moins pour autant que la sensibilité de la méthode permet de l'apprécier. A cet égard, l'*ng* présente quelque analogie avec l'*ou*, qui est également constitué presque en totalité de vibrations sinusoïdes. Dans l'*ou*, nous observons une caisse de résonnance de grande capacité, lagéniforme, à ouverture étroite; dans l'*ng* c'est une cavité allongée, lagéniforme aussi, composée de trois portions, passant l'une à l'autre sans rétrécissements très sensibles. Ces trois portions sont, commençant par en bas: le pharynx buccal, le pharynx supérieur et la portion respiratoire des fosses nasales. Enfin, antérieurement, il y a un orifice plus étroit que pour l'*ou*, qui doit par conséquent, comme le fait remarquer HELMHOLTZ [1]), produire un son résonnant plus bas.

Après avoir obtenu de cette manière des images lumineuses des vibrations des résonnantes, et avoir observé que ces images concordaient en général chez trois personnes, je me proposai de déterminer exactement la hauteur du son. Je fis donc réfléchir par le miroir tournant, au-dessous de l'image lumineuse de la résonnante, celle d'un son d'harmonium de hauteur connue. Les anches libres, appartenant à l'harmonica d'URBANTSCHITSCH [2]), sont très propres à cet usage comme à beaucoup d'autres expériences d'acoustique. On peut les adapter à une soufflerie, et raccorder la caisse à air de celle-ci, au moyen d'un long tuyau de caoutchouc, à une capsule de KÖNIG. On obtient de cette manière une flamme de forme constante, qui, réfléchie en même temps que la flamme de la résonnante sur le miroir tournant, servira d'échelle. En cherchant par tâtonnement l'anche convenable, il fut rapidement possible de donner aux deux flammes le même nombre de dentelures; et je vis, sur une largeur de 3, 4 et parfois 5 dents, coïncider les vibrations des deux sons. J'admettais à ce moment que la hauteur du son était égale, et constatais quelle était l'anche employée. Je trouvai pour mes résonnantes chuchotées que

[1]) HELMHOLTZ, l. c. p. 176, considère l'*m* comme la plus simple des trois voyelles nasales. On doit toutefois ne pas oublier que le célèbre expérimentateur donne sa description de l'*m* prononcé tout haut, en se rapportant à ce que l'oreille lui révélait.

[2]) V. URBANTSCHITSCH, *Hörübungen bei Taubstummheit*, Vienne, 1895, p. 20. Le fabricant est SCHWARZ à Vienne, IX, Lichtensteinstrasse 21; appareil très recommandable.

l'*n* correspondait à l'ut_2
l'*ng* probablement aussi à l'ut_2
l'*m* au sol_1.

Je trouvai pour les résonnantes chuchotées par un de mes collègues respectivement ut_2, ut_2 et la_1; pour celles de notre assistant ut_2, ut_2 et sol_1, et ut_2, ut_2 et la_1 pour celles d'un autre collègue.

Mais sommes-nous bien certains que la production de ces images lumineuses est complètement indépendante de sons vocaux? Pour soumettre ce point au contrôle, j'ai alternativement chuchoté et parlé dans le ton ordinaire. Aussitôt que ceci arrive, même quand on ne produit qu'un léger murmure, du moment donc que les cordes vocales entrent en vibration, on voit l'image de la flamme se modifier. Celle de l'*n* se transforme en un certain nombre de dentelures isolées, aigues, allongées; celle de l'*m* en des pointes sans aucune trace de dentelures secondaires. On s'aperçoit immédiatement si l'on a affaire à une résonnante faiblement prononcée ou simplement chuchotée. Cependant cette garantie contre l'immixion de vibrations inopportunes n'est pas la seule. La résonnante chuchotée donne la flamme la plus distincte au moment où l'on pose le son, et l'image demeure invariablement la même, que ce soit une voyelle incomplète qui lui fasse suite ou une courte voyelle quelconque. Et ceci n'est pas étonnant, car c'est à ce moment que le courant d'air est le plus intense et que les vibrations de chuchotement les plus faibles ont donc aussi le plus d'intensité. Si l'on soutient quelque temps le „Blählaut", les vibrations chuchotées deviennent à peu près complètement imperceptibles. Au contraire, les vibrations des sons prononcés à voix haute sont précisément les plus marquées dans cette période. Il ne faut donc que peu d'exercice pour distinguer l'image lumineuse des résonnantes chuchotées de celle des résonnantes prononcées, en supposant que l'on ne veuille pas se fier à l'oreille, qui peut nous renseigner sur le point de savoir si nous avons chuchoté ou bien parlé à haute voix.

Nous concluons donc de ce qui précède que les résonnantes ont offert chez les divers expérimentateurs des sons dominants réellement très bas. Un de son dominants de l'*m* était le sol_1 ou le la_1, un de ceux de *n* et *ng* l'ut_2. Mais pouvons-nous admettre qu'il en sera ainsi toujours et chez tous les individus? Il est clair que ce serait là une conclusion trop hâtive, et que, même faisant abstraction du mode d'expérimentation (grandeur de la capsule, etc.), nous ne pourrions tirer parce que le

son des résonnantes est si intimement lié à l'état anatomique du rhinopharynx. En effet, la largeur de cette cavité est extrêmement variable. Il y a d'abord des différences individuelles, puis des différences de race, finalement des différences de développement. Pour ce qui concerne les premières différences, nous pouvons être bref, attendu que les limites sont extrêmement larges. Pour les différences de race, nous ne disposons que de quelques rares données, qui se réduisent à une remarque de M. Bremer. Mais nous sommes au contraire bien mieux renseignés au sujet des diverses formes qu'a affectées le rhinopharynx au cours du développement.

Abstraction faite des mensurations de M. Trautmann [1]), nous disposons de la description de M. J. Disse [2]). Chez le nouveau-né le rhinopharynx est bas, mais long „wie eine Rohre"; peu à peu il prend au cours du développement la forme d'une voûte, et rappelle la boîte qui recouvre le trou du souffleur au théâtre. Cette modification de forme doit être évidemment accompagnée d'une modification du son des résonnantes, à moins que la largeur des orifices nasaux n'exerce une action compensatrice. Ceci ne serait pas tout à fait improbable, car nous savons que la capacité de la cavité pharyngo-nasale influe sur la forme et le diamètre des voies antérieures. Il suffit de se rappeler l'hypertrophie, découverte par Schäfer, qui affecte le plancher des fosses nasales chez les adénoïdiens. On sait de plus que le courant de l'air respiré exerce une action de moulage sur les parois internes du nez. Il se pourrait donc que par voie absolument mécanique il y eût toujours un rapport fixe entre les dimensions du résonnateur et la largeur de son orifice; le rapport n'existerait pas en vue de la parole, mais serait une conséquence nécessaire des pressions qui s'exercent dans l'inspiration et l'expiration. Ceci expliquerait bien peut-être pourquoi les voyelles nasales des adultes et des enfants ne diffèrent pas beaucoup, ou tout au moins pas d'une manière bien évidente. Mais si cela est vrai du son constituant principal, on peut hardiment admettre que la nature des autres sons dominants accompagnant le son résonnant le plus bas dans la parole seront déterminés par la forme de la cavité buccale. Aussi serait-il extrêmement important d'examiner si l'*m* des enfants présente l'ascension marquée de la flamme avec ses trois maxima secondaires. Notre

---

[1]) Trautmann, dans Schwarte's *Hdb. d. Ohrenheilkunde*. Bd. II, p. 109.

[2]) J. Disse dans Heymann's *Hdb. d. Laryngologie*, Bd. II, p. 42.

raisonnement de plus haut rend probable que la hauteur du son sera restée la même, mais que la figure sera plus simple. Mais il est temps d'en revenir aux faits.

Ce n'est pas seulement la race et l'âge qui peuvent provoquer des différences dans le son des résonnantes, mais encore le climat. Des expériences récemment faites à Vienne ont fait découvrir que la voix change dans les chambres pneumatiques où l'on fait monter la pression à la valeur qu'elle acquiert dans les caissons à air comprimé employés pour la pose des fondations des écluses. MM. Heller, Mager et von Schrötter trouvèrent des modifications de timbre extrêmement remarquables [1]. La parole acquit un caractère métallique et nasal que ne pouvaient expliquer les modifications de l'ouie. L'inverse devra être prévu sur les hautes montagnes.

Il est probable que dans ces modifications ce sont les résonnantes qui servent d'intermédiaire. En effet, les autres voyelles peuvent être prononcées à volonté avec un son formant haut ou bas, et correspondent donc aussi sur les montagnes sensiblement aux sons parlés tels qu'on les prononce en plaine. Or les parois rigides du rhinopharynx rendent impossible toute modification des résonnantes Nous pouvons donc admettre que si réellement il y a une influence de la faible pression barométrique, du froid et de la sécheresse, cette influence se fera sentir ici. Il y a dans les fosses nasales et dans la cavité pharyngienne, même par un froid assez intense, de l'air expiré d'une température d'environ 37° C, tandis que pendant qu'on parle la bouche en renferme qui est beaucoup plus froid. Admettant donc que le son des *m*, *n* et *ng* était resté le même, il y aurait encore eu modification du rapport entre la résonnante et la vraie voyelle, en ce sens que ces deux sons se seraient rapprochés. Pour parler distinctement, le sujet en expérience sera forcé de modifier son timbre de voix jusqu'à ce que l'intervalle primitif entre la résonnante et la voyelle soit rétabli. Mais cette résonnante elle même a changé de hauteur. Elle a dû monter un peu, tout au moins si le sujet désire arriver au même degré d'intensité. Car, par suite de l'affaiblissement du son aux grandes hauteurs, qui fait, d'après Tyndall, qu'un coup de canon fait pres-

[1]) R. Heller, W. Mager, H. V. Schrötter. Beob. ü. physiol. Veränd. der Stimme und des Gehörs bei Aenderungen des Luftdrucks. — *Stzb. d. K. Akad.* in Wien Bd. 106 (3) 1897, p. 7.

que l'effet d'un coup de pistolet, il est nécessaire de souffler plus fort, ce qui fera que la cavité pharyngo-nasale doit rendre un son un peu plus élevé [1]). Ces conclusions, quoique partant des expériences viennoises dans le caisson pneumatique, s'appuient cependant en majeure partie sur le raisonnement. Cependant il y a aussi une donnée empirique qui trouve par là son explication; c'est un fait mentionné par M. Bremer, et suivant lequel sur les côtes de la mer du Nord les *i*, *ü*, *e* et *ö* allemands auraient un son particulièrement grave [2]). Si nous songeons que l'augmentation de hauteur du son des résonnantes dans les pays de montagnes fait nécessairement aussi monter celui de toutes les autres voyelles, de telle sorte que toute l'échelle vocale est un peu déplacée vers le haut, nous comprendrons comment, en se déplaçant inversément vers les côtes, on doit avoir l'impression que le son s'abaisse. Il se peut que l'humidité de l'air, qui abaisse le son d'un résonnateur, ait eu aussi quelque influence, mais ce ne pourra jamais être que peu de chose, car l'air expiré traverse presque saturé de vapeur d'eau la cavité buccale. L'articulation plus nette nécessaire sur les côtes ne pourrait pas modifier davantage la hauteur des voyelles aigues. Nous nous voyons donc forcés, jusqu'à ce que nous en sachions davantage, à voir dans la hauteur relativement faible du son des résonnantes la cause réelle de ces phénomènes. Il n'est guère surprenant que M. Bremer, qui visita longuement les îles de la mer du Nord, nous renseigne uniquement sur les voyelles hautes et non sur les voyelles basses, attendu que ces dernières admettent de larges limites de déplacement de hauteur du son, sans que le caractère s'en modifie nettement. C'est ce qui est généralement connu de l'*a* avec son grand nombre de sons dominants; Donders et Helmholtz l'ont rapporté explicitement de l'*ou*. Nous pouvons donc bien admettre que nous avons simplement affaire à un

[1]) L'insufflation plus forte suffit déjà à faire monter le son résonnant, comme si le vent s'ajoutait à la vitesse de propagation du son et augmentait la valeur de n dans la formule $n = \frac{v}{\lambda}$. Mais abstraction faite de ceci, on entend des sons dominants plus élevés parce que la résonnance de la portion périphérique de l'espace, ici les fosses nasales, se fait plus fortement sentir que celle des portions profondes. Cela résulte d'une loi développée par M. Bremer, l. c. p. 115.

[2]) l. c. p. 157. — „An der Nordseeküste und in Mecklenburg-Vorpommern wird *i*, *ü*, *e* und *ö* besonders weit nach hinten artikuliert und dementsprechend klingen diese Vokale dumpfer als sonst: ihr Eigenton liegt um $^1/_2$ bis 2 Töne tiefer".

déplacement de l'échelle vocale entière et non de quelques termes isolés.

Se pourra-t-il enfin que des états pathologiques viennent modifier le son des résonnantes? Nous pourrons indubitablement nous y attendre; et si nous examinons avec attention des cas pareils, nous verrons qu'ils ne sont nullement rares. Des affections des fosses nasales elles mêmes n'auront que peu d'importance, car les expériences de Sänger montrent que l'on peut les remplir d'ouate jusqu'aux orifices postérieurs sans modifier sensiblement le son des résonnantes [1]). Cette expérience il est vrai ne me paraît pas complètement convaincante, attendu que de l'ouate devrait être très fortement tassée pour arrêter les ondes sonores. Mais les rhinologues observent journellement des faits de même nature, et nous pouvons dès lors nous laisser convaincre sans preuves plus précises. Il est en effet établi que l'occlusion d'un des orifices postérieurs ne modifie pas le son de l'*m*. Il y a quelque temps, j'ai été en mesure grâce à l'amabilité de M. le docteur Brondgeest, d'observer un cas d'atrésie congénitale d'un de ces orifices chez une jeune dame. La rhinoscopie postérieure montra que l'orifice droit, d'ailleurs normalement constitué, était fermé par une membrane. La rhinoscopie antérieure laissait également apercevoir cette membrane; on pouvait même l'explorer au moyen d'une sonde. La voix de cette personne ne différait aucunement de la voix ordinaire. Les travaux de Hopmann [2]) ne mentionnent pas davantage les vices de la parole au nombre des symptomes des malformations. Si cependant des néoformations ou des hypertrophies considérables de la muqueuse ferment complètement les deux fosses nasales, les lettres *m*, *n* et *ng* ne peuvent plus être normalement prononcées. On entend alors le même son que si l'on prononce les résonnantes en fermant les narines du doigt. Cela ressemble bien à un *m*, un *n* ou un *ng*, mais avec une hauteur de son légèrement plus élevée. Sänger paraît ne pas s'en être aperçu, et il n'est donc peut être pas superflu de faire remar-

---

[1]) D'où il ne faudrait pas conclure que l'état de la cavité nasale n'a aucune importance au point de vue du mélodieux de la voix. Au contraire, cette qualité en dépend dans une large mesure, et il arrive fréquemment que la richesse et l'étendue d'une voix de chanteur augmentent quand la cavité nasale est inaltérée, et rendue lisse et libre. Dans le chant, cette cavité résonne toujours un peu plus, la voûte palatine étant incomplètement close.

[2]) Hopmann, *Arch. f. Laryng.* Bd. II, p. 358; Bd. III, p. 57.

quer que les auteurs qui s'occupent de phonétique sont très catégoriques à cet égard, et que les résonnantes prononcées les narines closes ne sont pas des voyelles nasales, mais des *b, d, g,* nasalement prononcés [1]).

Les modifications les plus nettes dans le caractère du son des résonnantes s'observent quand la cavité pharyngo-nasale est affectée de modifications pathologiques. J'ai pu les observer à un très haut degré dans un cas de fibro-sarcome de la base du crâne, qui avait envahi tout le rhinopharynx et une grande partie des fosses nasales. On s'en aperçoit d'ailleurs, mais à un moindre degré, quand des masses adénoïdes ont envahi une portion plus ou moins considérable du pharynx supérieur. Il en est également ainsi dans l'hypertrophie massive et solide des tonsilles pharyngiennes, ainsi que dans l'hypertrophie stalactitiforme ou foliaire, qui en général inclut encore des masses muqueuses considérables. Dans ces dernières conditions la parole varie énormément; on entend tantôt les résonnantes assez pures, mais d'autres fois elles se rapprochent de *b, d* et *g*. Ces particularités se rencontrent en divers endroits chez les auteurs; entre autres chez TRAUTMANN [2]), qui donne comme exemple que chez certains malades, au lieu de „Zimmermann" on entend „Zibberbad"; au lieu de „Knopf" „Klopf", au lieu de „Gesang", „Gesangk", au lieu de „Nase" „Dase". On observe les mêmes écarts ou à peu près les mêmes dans la paralysie du voile du palais, à ce que fait observer TRAUTMANN. W. MEYER [3]) qui découvrit les faits ici mentionnés, attribue les troubles de la parole au défaut de résonnance de la cavité pharyngo-nasale. C'est ce qu'il nomma la voix „morte", parce que la plupart des voyelles ont un son court et mat [4]).

Mais nous nous demanderons si outre les conséquences immédiates

---

[1]) BREMER entre autres, p. 136.

[2]) V. TRAUTMANN dans le *Hdb.* de SCHWARZE, Bd. II, p. 136; voir aussi DICKENS „Oliver Twist" Chapter XV, XXII, XLII. Barney, un des voleurs (ALLEN).

[3]) W. MEYER, *Medico-Chirurg. Transactions* (2), vol. 35, 1870 et Congrès de Londres 1881. — *Transactions*, vol. III, p. 278.

[4]) Voir E. BLOCH, HEYMANN'S *Hdb.*; Bd. II, p. 117. La rugosité des parois a toutefois moins d'importance que la diminution de calibre; cela résulte des observations de M. E. ESCAT, Sténose congénitale des fosses nasales et du naso-pharynx. *Bull. soc. franç. d'Otol*, etc. T. XII, p. 44, 1896, qui trouve les mêmes troubles de la parole que chez les adénoïdiens, tandis que la cavité pharyngo-nasale fut trouvée non pas remplie de tumeurs mais simplement rétrécie par arrêt de développement.

de l'occlusion de la cavité de résonnance la voix des adénoïdiens en subit encore d'autre part l'effet. Rappelons-nous que l'hypertrophie des tonsilles pharyngiennes est une affection de l'âge infantile. Après des maladies infectieuses telles que la rougeole et la coqueluche, très souvent sous l'influence d'une constitution dite scrophuleuse, fréquemment enfin par suite de conditions hygiéniques mauvaises, qui entretiennent des catarrhes nasaux, il se développe à l'âge de 4—12 ans de ces hypertrophies très nuisibles par l'obstruction mécanique et la production de mucus dont elles sont cause. Dans cette période, la parole est déjà complètement développée, mais n'est nullement encore devenue stable. Il suffit p. ex. que dans l'entourage prenne naissance un dialecte pour qu'il mette son empreinte sur la langue de l'enfant; le changement de domicile modifie complètement et d'une manière durable les sons vocaux; etc. Il est clair dans ces conditions que le point de repère fixe que, d'après le début de ce petit travail, les résonnantes fournissent à notre échelle vocale, doit avoir une grande influence. Nous prenons il est vrai la hauteur de son de nos voyelles d'après celles de l'entourage. Cela n'empêche pas cependant qu'en écoutant notre propre voix nous disposions d'un moyen de contrôle très désirable. Nous avons de plus dans la lettre *m* un appareil qui toujours et en toute occasion nous permet de trouver le ton juste. Il n'y a pas à peu près de sens absolu de la hauteur du son [1]); nous jugeons toujours d'après les intervalles pour apprécier et retrouver cette hauteur. Or ce point de comparaison disparaît pour l'enfant adénoïdique, et il est évident que cela doit donner lieu à une grande incertitude. Il est obligé de se servir uniquement de l'imitation plus ou moins complète, et ne peut plus du tout s'exercer. Il n'est donc pas étonnant que l'enfant ne se plaît plus à articuler nettement, ce dont il ne parait d'ailleurs plus capable, puisque le contrôle permanent de l'oreille est empêché et que l'enfant est privé de son point de comparaison. Peut-être chez les individus nerveux l'hésitation produira-t-elle d'autres troubles encore; tout au moins devra-t-on toujours songer à cette possibilité, quand on veut éclaircir la pathogénie des vices de la parole indirectement reliés aux troubles adénoïdiques.

Nous concluons donc que les résonnantes *m*, *n* et *ng* ont été considérées à juste titre par Helmholtz et Wolf, et en s'en rapportant à

[1]) Von Kries, *Zeitschr. f. Psychol.* Bd. III, p. 256.

l'oreille, comme des voyelles basses. Nous avons pu fixer à peu près au sol_1 et à l'ut_2 la hauteur de leurs sons dominants. Ces sons, nous les considérons comme le point fixe suivant lequel la parole, en se développant, a dû régler toutes les autres voyelles. Si donc par modification des formes anatomiques ou des conditions physiques le son de résonnance des fosses nasales et du rhino-pharynx monte, toutes les autres voyelles doivent en faire autant, sinon leur distance mutuelle diminuerait et la netteté avec elle. De là une transition de son, que l'on observe tant dans les conditions normales que dans les conditions pathologiques.

Utrecht, février 1898.

LE REGISTRE DE L'*R*

PAR

H. ZWAARDEMAKER Cz.

La consonne roulante occupe parmi les sons parlés une place tout à fait à part. Tandis que les voyelles, les consonnes sifflantes et les explosives prennent naissance dans la cavité buccale d'une manière très analogue — les voyelles par résonnance, les consonnes sifflantes à la fois par frottement de l'air et par résonnance, et les explosives par une explosion parfois accompagnée de résonnance —, le son de l'*r* se forme par un procédé qui tient plus de la voix que de la parole. En effet, quand nous voulons faire entendre la consonne roulante, nous formons quelque part un rétrécissement à bords mous, une espèce de fente vocale, dans laquelle nous soufflons ensuite au moyen du courant d'expiration. Les bords mous de la glotte improvisée se mettent à vibrer et leur mouvement régulier produit au passage dans l'air expiré des condensations et dilatations successives. Le son qui prend ainsi naissance donne tout d'abord l'impression d'un claquement, mais si les coups se succèdent assez rapidement on entend une sorte de grondement situé à la limite inférieure de l'échelle des sons dont notre organe auditif dispose. C'est seulement quand l'intensité est très forte qu'un son pareil peut être saisi à grande distance, et même alors seulement quand c'est un son de quelque durée. En effet, les travaux de MM. S. Exner et plus tard von Kries ont appris qu'une série d'au moins 17 à 19 vibrations successives est nécessaire pour déterminer avec succès la hauteur du son. Un orateur doit donc, pour bien se faire comprendre, rouler ses *r*. Heureusement que nous acquérons déjà quelque idée de la hauteur du son en entendant une série plus courte, 4 à 5 vibrations en général, et nous pouvons donc, dans la conversation ordinaire, nous contenter de ce chiffre. On

prétend même qu'au besoin on aurait assez de deux vibrations [1]).

C'est à coup sûr la simple oscillation des bords de l'orifice, et non la tension et le relâchement successifs des muscles, qui provoque ici les condensations et dilatations successives de l'air expiré [2]). Dans la prononciation de l'*r* les muscles remplissent seulement le rôle bien effacé de soulever légèrement la langue. Cela s'opère en partie par une faible contraction du muscle évasé en conque qui tapisse le plancher buccal (m. mylohyoïdien), en partie aussi par celle des fibres qui s'irradient en descendant dans la masse musculeuse postérieure de la langue. Cet organe a-t-il reçu la position convenable, le courant aérien fera le reste. Aussi n'est-il guère étonnant que l'*r* soit une lettre relativement peu bégayée [3]), tandis que les explosives le sont très souvent, même, comme je compte le démontrer plus tard, presqu'à l'état normal. Ceci se comprend, puisque chez ces consonnes c'est la contraction musculaire qui est le facteur principal. Cependant, on ne saurait approuver, en physiologie, de considérer l'„überlose Verschluss" à l'endroit où un *r* devrait être prononcé, comme une forme de la consonne roulante. C'est un remplaçant et non un représentant de cette consonne. L'enregistration graphique toute simple au moyen d'un entonnoir de verre et d'un tambour de Marey montre sans peine que dans un „überlose Verschluss" pareil, le mouvement de l'air est tout autre chose que dans une vibration unique de l'*r* proprement dit. Ce mouvement dure cinq à six fois plus longtemps, et s'accompagne d'une contraction musculaire du plancher buccal, tandis que ce dernier, dans la prononciation de l'*r* réel, ne peut que se tendre légèrement, si légèrement que la tension n'est sensible que si un relâchement bien net la précède immédiatement.

Si l'on se demande avec quelle rapidité doivent se succéder les vibrations de l'*r* pour se confondre en un son unique, l'*r* chuchoté donne immédiatement la réponse désirée. Comme le remarquait M. Bremer, il est très bien possible de forcer peu à peu un *r* aphone, si bien que,

---

[1]) M. Bremer croit deux vibrations indispensables; M. Merkel trois.

[2]) Tout au plus pourrait-on, avec M. J. R. Ewald (Heymann's *Hdb. d. Laryngologie*. Bd. I, p. 172) admettre que dans des cas pareils la contraction musculaire, dans le rhytme de ses tétanus successifs, devient harmonique inférieur du mouvement vibratoire.

[3]) Gutzmann.

débutant par des vibrations très lentes, on produise d'abord un claquement, puis un son véritable. Si en même temps on enregistre, on verra qu'une fréquence de 28 vibrations par seconde produit un grondement très net.

Mais quoiqu'il en soit, c'est la mise en vibration des bords flottants qui donne naissance au son *r*. D'ordinaire cette glotte artificielle est formée entre la langue et le palais, dans quelques cas exceptionnels aussi entre les lèvres ou les fausses cordes vocales. Mais ces deux derniers *r* s'emploient si rarement que nous avons le droit de ne nous occuper de préférence que de l'*r* lingual. Or il y a deux *r* linguaux à distinguer, l'un qui s'articule entre la pointe de la langue et le bord antérieur du palais dur, l'autre qui vibre entre le dos de la langue et le voile du palais. Le premier est communément appelé *r* alvéolaire, le second *r* uvulaire [1]). Les deux *r* se rencontrent dans la langue hollandaise et doivent être employés alternativement. Ceci ne paraît pas du reste avoir été la règle générale pour les langues indo-germaniques; au contraire, l'*r* alvéolaire a des droits plus anciens, et constituait l'*r* primitif de nos ancêtres. Il est à regretter à plus d'un point de vue que nos langues modernes se soient mises à employer outre l'*r* alvéolaire encore l'*r* uvulaire. (M. Bremer prétend que c'est à l'exemple du français [2])). Car s'il peut être vrai que plus une langue renferme de sons divers, plus elle est riche, il n'est pas moins incontestable que l'*r* alvéolaire est plus aisément compréhensible et se prête mieux à l'articulation nette que l'*r* uvulaire. Mais nous ne pouvons changer ces choses à notre gré. Une langue naît et se transforme dans la bouche du peuple. Le raisonnement n'a ici pas la moindre influence. On pourra forcer quelques

---

[1]) Au lieu d'*r* alvéolaire et uvulaire, les auteurs vulgarisateurs parlent d'*r* lingual et *r* palatin. Cependant ces dénominations ne sont pas tout à fait exactes. En effet, l'un et l'autre de ces sons se forment par les actions combinées de la langue et du palais, et il n'est donc pas légitime de n'appliquer ces termes respectivement qu'à l'un des deux. La confusion devient encore plus grande quand on songe que le terme *r* palatin ou cérébral est employé par quelques linguistes précisément dans le sens que les vulgarisateurs attacheraient de préférence au terme *r* lingual. Il vaut donc bien mieux proscire les deux dénominations.

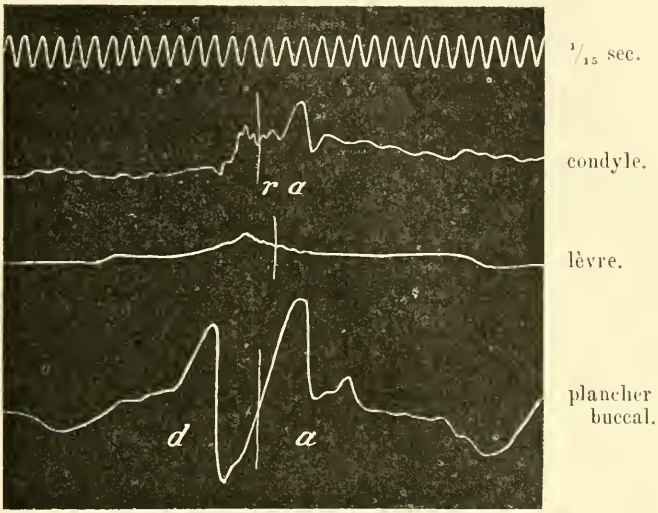
[2]) O. Bremer. *Deutsche Phonetik*, Leipzig 1893, p. 14. M. Cosijn donna au congrès des philologues, le 13 avril dernier, un bel exemple du caractère conventionnel de cet *r* dans les mots „Herr Professor", où l'on a l'habitude d'exagérer horriblement l'*r* guttural.

individus, dans l'intérêt de leur carrière, à faire usage dans tous les cas de l'*r* alvéolaire; peut-être même pourra-t-on persuader certaines catégories entières de personnes, des acteurs p. ex., de la netteté et de l'aisance qui distingue la roulante, prononcée contre le bord antérieure du palais dur. Mais l'idiome de la masse poursuivra son développement propre, sans se soucier, sans même pouvoir se soucier des règles que voudraient imposer les lettrés.

Quand on soutient un certain temps l'*r* alvéolaire, il n'est pas difficile d'enregistrer les vibrations des bords de la fente et celles de l'air. Les premières se laissent enregistrer d'une foule de manières, mais la meilleure me paraît être de s'en rapporter aux mouvements de la mâchoire inférieure. Quand la pointe de la langue vibre, ce mouvement se communique à tout ce qui supporte la langue. Tout d'abord au plancher buccal; puis au larynx, suspendu à la fois à la base du crâne et au plancher buccal; enfin même à l'os de la mâchoire inférieure. Cette dernière, dans la production de l'*r*, est légèrement entr'ouverte, et la mandibule se trouve donc à peu près librement suspendue à ses ligaments, à peine retenue par une légère contraction des muscles masticateurs. Il n'est donc pas surprenant qu'elle suive les vibrations vigoureuses de l'*r* lingual soutenu. Or si l'on enfonce dans le conduit auditif une pelote qui vienne appuyer sur la paroi antérieure du conduit, à l'endroit du condyle, la pelote reçoit autant d'impulsions que la langue exécute de mouvements. J'ai reconnu qu'il est pratique de donner à la pelote une forme conique, avec une encoche sur sa face supérieure, de manière qu'elle ne bouche pas complètement le conduit. On la relie à un tambour pneumatique, maintenu légèrement convexe au moyen d'un ressort en spirale, et l'on enregistre de la manière ordinaire par transport d'air. On distingue sans peine les vibrations de la langue, dont on peut au besoin comparer la période à celle des vibrations de l'air simultanément enregistrées. Sauf les précautions nécessaires, cette méthode graphique est même très sûre. Dans l'enregistration des mouvements du plancher buccal, il arrive que la pelote ne suive pas exactement toutes les vibrations; ici la mâchoire et le condyle se déplacent toujours plus ou moins. C'est ainsi qu'en enregistrant le mot hollandais „nar", je trouvai huit vibrations à l'endroit de l'*r* dans la courbe condylienne, et la moitié seulement dans la courbe du plancher. Les huit vibrations avaient duré ensemble 0,3 sec., et le son *r* a dû avoir une hauteur équivalant à peu près au — la_2. La même chose s'observe pour le mot „dra" dont le graphique

est reproduit ci-dessous. L'enregistration des mouvements condyliens fournit donc un auxiliaire très estimable dans la représentation graphique du mouvement vibratoire qui, partant de la langue, se propage

Fig. 1.



d r a.

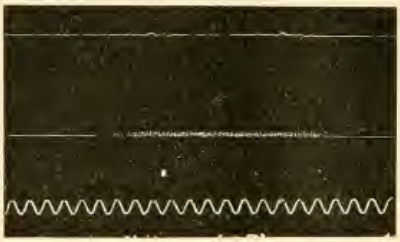
Explication. En *d* la courbe condylienne monte parce que la mâchoire inférieure s'élève; le plancher buccal se tend fortement, et une légère pression s'exerce sur la pelote labiale; puis viennent les quatre vibrations de l'*r*, visibles dans la courbe condylienne, et suivies d'une élévation de la mâchoire. Ceci s'accomplit à l'époque où le plancher buccal se tend, vraisemblablement par la contraction du muscle biventer; finalement la mâchoire s'abaisse de nouveau pour l'*a*. La lèvre décèle également les vibrations de l'*r*.

sur une grande étendue, tout en restant parfaitement synchronique, comme une seule et même vibration [1]). On peut au besoin, mais avec un résultat moins sûr, avoir recours au larynx. En plaçant le doigt sur la pomme d'Adam, on perçoit nettement un frémissement quand on chuchote un *r*, sans qu'il y ait cependant production d'un son; à plus

[1]) Tout ce qui arrive c'est que de temps en temps l'expérience est troublée par un pouls pléthysmographique, qui se fait sentir dans la paroi du conduit auditif. Pour éliminer ce pouls il faut modifier la pression de la pelote dans l'oreille.

forte raison en est-il ainsi quand on prononce l'*r* à haute voix. Le vibrateur de MAREY, qui établit et rompt alternativement un contact électrique, peut suivre sans peine la lente vibration de l'*r*, à condition qu'on lui donne une position, où le poids se trouve en équilibre instable. J'ai remplacé le vibrateur, qui ne me satisfaisait pas mieux que le célèbre fondateur de la graphique physiologique, par un tambour pneumatique, dont la membrane lâchement tendue est armée de la manière ordinaire d'une lame de plomb. On peut, par transmission d'air, enregistrer les mouvements de la membrane, ou bien fermer au moyen d'un contact de platine, et dans le même rhytme, un courant qui marque un signal sur un cylindre couvert de noir de fumée, ou que l'on observe en écoutant dans un téléphone, après affaiblissement convenable au moyen d'un circuit secondaire. Il y a moyen dans les deux cas, en donnant à la pointe de platine une position déterminée, d'observer simultanément les vibrations de l'*r* et celles du son. On peut aussi enregistrer pneumatiquement les vibrations de l'*r* et en même temps par contact électrique celles du son de la voix. Alors on s'aperçoit que le nombre de vibrations de ce dernier son est un multiple du nom-

Fig. 2.



R eu r.

Enregistration du mot „*reur*" prononcé avec *r* alvéolaires; vibrations de la pomme d'Adam inscrites par l'intermédiaire du vibrateur de notre laboratoire.

bre de vibrations de l'*r*. Ce fait m'a engagé à étudier de plus près ces rapports.

Un moyen élémentaire de faire cette étude consiste à enregistrer les vibrations aériennes. J'ai employé à cet effet une méthode appliquée, à ma connaissance, pour la première fois par M. P. GRÜTZNER [1]) et plus

[1]) P. GRÜTZNER dans HERMANN'S *Hdb. der Physiologie*. Bd. II, p. 206.

tard par M. A. Goldscheider [1]), qui tâcha d'analyser les mouvements de la parole dans des cas de paralysie bulbaire, d'hémiplégie et de sclérose multiple. On prend un entonnoir de verre ordinaire, p. ex. de 5 cm. de largeur et de hauteur; on glisse sur le tube un tuyau de caoutchouc, relié à un tambour de Marey. On parle alors dans l'entonnoir dont on voit le levier s'élever et s'abaisser [2]). Il faut que pour enregistrer les vibrations de l'*r* le levier ne soit pas trop long, et on se servira de préférence d'un cylindre noirci à rotation rapide. Dans mes expériences la circonférence décrivait 6 cm. par seconde. On observe alors dans la courbe ainsi enregistrée une période régulière, qui se reproduit dans certains cas 27 fois, dans d'autres 28, 29, 30 fois par seconde. Si l'on a chuchoté, c'est le seul mouvement ondulatoire que l'on observe, mais si l'on a parlé d'une voix retentissante, on aperçoit une ondulation plus fine qui, suivant la hauteur des sons parlés, se reproduit 3, 4, 5, 6, même 7 fois plus souvent. En parlant à mi-voix, j'ai pu enregistrer un *r* alvéolaire en 28 vibrations, auquel était superposé un son de 56 vibrations. En parlant d'une voix forte et faisant monter graduellement la hauteur du son, j'arrivai parfois à produire un *r* de 25 vibrations, auquel était superposé un son — en voix de fausset — de 8 × 25 ou 200 vibrations. D'autres fois l'*r* enregistre 26 vibrations par seconde, et le son de la voix, prononcé aussi haut que possible, 8 × 26 ou 208 vibrations.

Cette faible ondulation secondaire, dépendante de la voix, s'observe en général plus nettement dans la portion ascendante du mouvement du levier que dans sa portion descendante. Cependant ici non plus elle ne fait pas défaut, à condition que l'enregistration ait bien réussi. Considérons d'un peu plus près ce mouvement ondulatoire secondaire; nous serons frappés de la régularité avec laquelle il se répète, quand nous comparons des portions diverses des ondes primaires, plus accusées, de l'*r*. Quelques périodes adjacentes de ces dernières sont tout à fait pareilles, tant au point de vue des vibrations de l'*r* que des vibrations vocales. Il y a bien une certaine modification quand la hauteur du son glottique a un peu changé, soit involontairement soit de propos délibéré,

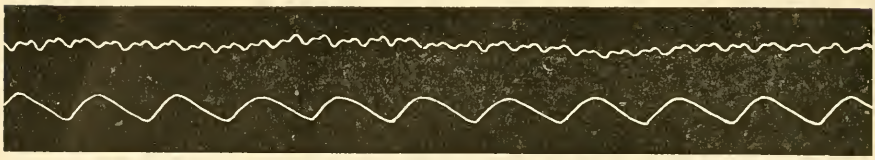
---

[1]) A. Goldscheider, Ueber Sprechstörungen, *Berl. klin. Wochenschr.* 1891. n° 20.

[2]) W. Vietor, Kleine Beitr. z. Experimentalphonetik. *Die neuen Sprachen*, Beiblatt, Bd. I. 1893. p. 25, défend chaudement cette méthode.

mais ceci ne se trahit pas encore dans deux ondes voisines. Observant à la loupe, on ne voit qu'une complète concordance. Cette régularité est déjà obtenue au bout de deux ou trois vibrations. D'où nous conclurons que le son produit par le mouvement vibratoire de la pointe de

Fig. 3*A*.



0,1 sec.

R alvéolaire enregistré par l'intermédiaire du tambour de MAREY, produit à mi-voix et très bas (— la_2); le nombre de vibrations de l'*r* est de 27 par seconde, celui des vibrations vocales le double.

Fig. 3*B*.

R alvéolaire enregistré par l'intermédiaire du tambour de MAREY, prononcé à haute voix, environ à la hauteur du la d'orchestre; le nombre de vibrations de l'*r* est de 26 par seconde; celui des vibrations vocales environ huit fois ce nombre (dessiné à la chambre claire d'après la courbe dix fois grossie).

la langue est harmonique au son produit par la glotte. Ce dernier son est probablement le son fixe des deux mouvements périodiques, tandis que le premier est le son influencé. Ceci est déjà rendu probable par ce que dans notre musculature laryngienne nous possédons un mécanisme très délicat pour la régulation de la hauteur du son. Ce mécanisme, l'exercice nous enseigne à nous en servir d'une manière parfaite, tandis que la tension de la pointe de la langue n'est pas à ce point en notre pouvoir. Nous pouvons pour cette raison admettre que le son de la voix est le son primaire, et le son *r* se règle sur le premier. La preuve de cette hypothèse nous est fournie par ce que nous voyons se produire quand, tout en prononcant un *r*, nous élevons ou abaissons le son glis-

sando. Le mouvement vibratoire de l'*r* suit alors celui du son vocal et reste en harmonie avec ce dernier, qui dans la représentation graphique se présente comme un de ses harmoniques.

Outre la hauteur de la voix on peut encore modifier peu à peu son intensité, et l'on se demandera si alors le nombre des vibrations de l'*r* varie aussi. M. Bremer le croit probable, mais les graphiques que j'ai pu rassembler jusqu'ici ne sont guère favorables à cette hypothèse. Il se peut qu'elle soit exacte quand en même temps que l'intensité de la voix nous faisons varier la hauteur du son; mais dans ce dernier cas nous opérons une modification très compliquée, dont les suites ne peuvent être immédiatement embrassées. On serait en droit d'attendre à priori, quand le son de la voix reste invariable, que le son de l'*r* ne se modifierait pas non plus [1]). Mais l'observation de M. Bremer est exacte pour l'*r* chuchoté, dans lequel la pointe de la langue vibre tout à fait librement, et qui n'est pas lié à un son quelconque; en effet, entre le son de l'*r* et le son de la voix s'établiront rapidement les relations d'un son fondamental à un harmonique. Aussi ai-je pu compter 27 vibrations par seconde dans un *r* alvéolaire prononcé sous faible pression, et 30 pour la même lettre prononcée sous haute pression [2]).

J'ai pu aisément constater les particularités ci-dessus sur la courbe de mes expériences, grâce surtout au fait que la grande vibration de l'*r* est immédiatement comparable à la courte ondulation du son vocal. Mais une fois que mon attention eût été attirée sur le phénomène, et que je sus que les deux mouvements étaient harmoniques, je retournai à mes courbes phonautographiques. Ces courbes ont été obtenues au moyen d'une membrane fortement tendue sur l'orifice d'un entonnoir dans lequel on crie [3]). La courbe enregistrée décèle les vibrations fines et rapides du son vocal, mais les vibrations larges et lentes de l'*r* n'y apparaissent que sous forme de battements. On a l'impression que le courant d'air est alternativement arrêté et rétabli par le mouvement de va et vient de la pointe de la langue. Il est incontestable que cela a lieu, mais

[1]) Dans la conversation ordinaire pourtant, cette condition ne sera précisément pas réalisée, attendu qu'ici le larynx s'élève et s'abaisse continuellement, montant d'une quinte dans la demande, s'abaissant d'une quinte dans la réponse affirmative.

[2]) Je trouvai pour un *r* labial avec un faible courant d'air, 25 vibrations par seconde, et 27 avec un fort courant.

[3]) L'*r* crié ou chanté est en quelque sorte l'exagération de l'*r* fortement prononcé.

les condensations et dilatations d'air, qui accompagnent ce mouvement, échappent à notre observation, attendu que la membrane est insensible à un son aussi bas. Le battement se répète dans les courbes avec une rare régularité, et seul le son vocal s'y est venu enregistrer. Il en est tout aussi bien ainsi dans les anciennes courbes phonautographiques que dans celles dessinées au moyen du phonautographe dans le laboratoire de M. Hensen et au moyen du phonographe dans celui de M. Hermann. Cependant cette répétition régulière montre précisément que les deux mouvements sont harmoniques, un fait que les considérations précédentes servent à mieux mettre au relief.

Il me paraît que le phénomène qui nous occupe n'est pas dépourvu d'intérêt, surtout parce que chez les voyelles nous rencontrons quelque chose d'analogue. Les mêmes courbes de battements, que l'on peut obtenir phonautographiquement pour l'*r*, M. Hermann les obtient phonographiquement pour les voyelles. M. R. J. Lloyd [1]), dans sa critique de ces expériences, fait remarquer que la cause de ces battements doit être cherchée très probablement dans une particularité des membranes employées par M. Hermann. Extrêmement sensibles pour les harmoniques aigus des voyelles, elles ne peuvent suivre le son fondamental de la voix, et celui-ci apparaît comme battement dans les courbes. Déjà M. Hensen avait donné une explication pareille des figures de M. Hermann, mais cette explication ne fut pas acceptée par l'expérimentateur lui-même. Cependant, quand nous observons que pour l'*r* et le son vocal il faut recourir à une hypothèse pareille à celle admise par MM. Hensen et Lloyd pour le son vocal et les voyelles, cette hypothèse gagne énormément en probabilité. Et cela a pour nous d'autant plus de valeur que — abstraction faite des recherches de M. Raps — on n'a pas encore réussi à démontrer directement cette hypothèse, et que l'on doit donc se contenter de la motiver indirectement, par analogie.

Nous ne nous sommes occupé jusqu'ici que de l'*r* alvéolaire. Il n'est pas difficile de réunir des données analogues pour l'*r* uvulaire; mais il faut disposer d'une personne qui ait l'art de soutenir ce son un temps suffisamment long. Or je n'ai pas toujours pu disposer d'un pareil sujet. C'est pourquoi je me suis borné à l'étude du domaine d'articulation primitif de l'*r* des langues ariennes. Cependant j'ai pu montrer

[1]) R. J. Lloyd, The interpretation of the phonograms of vowels. *Journal of Anatomy and Physiology*, vol 31, p. 240, 1897.

pour l'*r* uvulaire et même pour l'*r* labial que le son en est harmonique avec le son de la voix. Nous avons donc selon toute probabilité appris à connaître une propriété générale des consonnes roulantes. Nous avons appris à les considérer comme prenant naissance par la vibration des bords mous d'une fente mal fermée, et nous les avons vues se mettre en quelque sorte d'elles mêmes en harmonie avec le son vocal [1]). L'*r* est donc un son très bas, ronflant, d'une autre hauteur, mais d'ailleurs absolument de même nature que les sons de la voix humaine dans le chant ou les sons aigus produits dans le syrinx des oiseaux. Ces sons se forment également par la vibration contre les lèvres membraneuses qui marquent la bifurcation de la trachée, ou dans le cas d'un mammifère, entre les cordes vocales. Or nous pouvons produire dans notre cavité buccale un son complètement analogue, mais qui appartient aux sons limites les plus bas de l'ouie humaine. Pour produire ces sons, nous disposons à côté du registre laryngien d'un autre registre vocal tout à fait nouveau, que nos ancêtres ont déjà de très bonne heure employé et qui appartient donc aux sons parlés les plus anciens, avec une série entière de sons de résonnance et de bruits divers.

Le mot registre est emprunté à l'histoire de l'orgue d'église, et signifie un ensemble de sons produits d'une manière particulière dans un timbre spécial. La consonne roulante constitue réellement un registre, car en se confondant avec les voyelles qui la précèdent et lui font suite, de la manière dont l'a exposé Wendeler, elle se continue avec la masse sonore adjacente. Ainsi prend naissance, quand un *r* résonne dans toutes les parties de la bouche, un mouvement homogène auquel ne se soustrait pas non plus l'air remplissant la cavité buccale. Dans cette masse, nous avons tout d'abord à distinguer le son fondamental de la voix, qui, s'élevant et s'abaissant suivant les besoins de l'intonation, entraîne avec lui tous les autres sons. Harmoniquement avec ce son en vibre, comme je l'ai pu montrer, un autre plus bas, qui résulte de la vibration de la pointe linguale. A distance ce son n'est pas perçu et fait simplement l'effet d'un claquement. Ceci n'empêche pas cependant que ce mouvement plus perceptible au toucher qu'à l'ouie ne fasse partie du mouvement si étendu qui traverse comme un grondement les organes de

[1]) Suivant Donders, l'*r* est, en hollandais, le plus souvent parlé à la tête d'une syllabe, et aphone à la fin.

la parole. Sensible au-dessus de tout, s'entend ensuite le son dominant de la voyelle qui donne à l'*r* son timbre particulier. Sans que nous en ayons la certitude, nous avons de bonnes raisons d'admettre que ce son aussi sera un harmonique, à la fois du son de la voix et du claquement de l'*r*. Or ceci nous explique un fait qui sans cette hypothèse semblerait très étrange. Nous nous rappelons que, comme le montra l'école de Hensen, la vibration de la voyelle continue sans modification pendant la vibration de l'*r*. Dans les *r* de „rour" p. ex. on entend une autre voyelle que dans ceux de „rir". Les deux mouvements se confondent en une seule ondulation aérienne continue. Incompréhensible dans la théorie peu élastique des voyelles, le phénomène s'explique immédiatement par l'hypothèse de plus haut. Les mouvements d'origine diverse, les ondes aériennes déterminées par la forme et le volume de la cavité de résonnance, les vibrations linguales qui produisent dans le même milieu aérien l'ondulation de l'*r*, tout cela est pris à part sous la dépendance du son de la voix; les deux sons vibrent en harmonie avec ce dernier — et, comme l'un est plus haut, l'autre plus bas qu'un seul et même son moyen — ils pourront et devront même tous les trois être harmoniques entre eux. La théorie des sons dominants des voyelles n'est nullement minée par ces considérations; elle est tout bonnement interprétée dans le sens qu'y attachaient Donders et Grassmann. Nous devons donc croire légèrement variables les sons de nos voyelles, comme du reste MM. Pipping, Boeke, et Lloyd l'ont démontré dans leurs investigations récentes.

Utrecht, avril 1898.

SUR LA RÉGÉNÉRATION DE LA FACULTÉ DE PRODUIRE DES SPORES CHEZ DES LEVÛRES EN VOIE DE LA PERDRE

PAR

M. W. BEIJERINCK.

C'est un phénomène bien connu que des levûres alcooliques fraîchement isolées de leurs stations naturelles laissent voir souvent une grande tendance, au début, à former des spores, et perdent peu à peu cette tendance dans les transports ultérieurs, sans avoir subi aucune influence particulière. C'est surtout chez les levûres dites sauvages que ce phénomène s'observe fréquemment. Les causes amenant la perte d'une fonction si importante n'ont pu être encore exactement déterminées. On trouve, il est vrai, dans la bibliographie, quelques données suivant lesquelles on pourrait, chez certains microbes, annuler la faculté de sporulation, mais je passerai ces travaux sous silence, désirant m'en tenir aux métamorphoses qui s'accomplissent d'elles mêmes dans les cultures. Il me paraît d'ailleurs que le sujet des influences artificielles sur la variabilité ne saurait être utilement abordé qu'après avoir suffisamment établi, quelles sont, dans les conditions normales, les phénomènes d'hérédité, et ceux de la „variabilité germinative" (Keimesvariabilität), déjà présente dès l'abord. Or je n'ai pu rien trouver là-dessus chez les auteurs, et je me propose de combler jusqu'à un certain point cette lacune.

Moins encore que la perte de la sporulation, trouve-t-on mentionné le moyen de régénérer cette faculté; c'est-à-dire de retransformer une levûre qui ne produit presque plus des spores, quoique provenant d'ancêtres à sporulation très active, en une forme qui ait réacquis cette dernière propriété. J'ai entrepris des recherches sur diverses levûres pour

résoudre ces deux questions, et je suis arrivé à quelques résultats que je me propose de communiquer ci-dessous. J'y fus conduit par l'extraordinaire évidence des phénomènes offerts par le *Schiz. octosporus*, qui me mit dans la bonne voie. Je commencerai donc par rappeler la règle élémentaire que j'ai découverte pour cette levûre, savoir que des cellules asporogènes reproduisent, d'une manière constante, uniquement des cellules asporogènes, tandis que les spores donnent naissance à la fois à des cellules asporogènes et sporogènes [1]).

Je ne savais pas encore à cette époque, — ce que je puis communiquer à présent [2]), — que cette règle trouve son application indépendamment de la culture, c'est-à-dire que dans la nature également il prend naissance des cellules sporogènes et asporogènes. La formation de celles-ci n'est donc pas provoquée par nos méthodes de culture, mais doit reposer sur des circonstances d'ordre interne, par suite sur des excitations nées de processus protoplasmiques inconnus. Les basses températures et l'appauvrissement du substratum nutritif favorisent la multiplication des cellules asporogènes chez notre levûre; mais il est bien établi que ces facteurs ne peuvent leur donner naissance. Comme les cellules végétatives sont dispersées par groupes entre les cellules sporogènes, dans les stries de nos cultures, on peut par un processus de sélection involontaire ou volontaire en provoquer la multiplication dans les séries de transports successifs, et donner ainsi l'illusion que la perte du pouvoir de sporulation repose sur un phénomène de variabilité.

Chez les autres levûres alcooliques, aussi bien chez le *Schizosaccharomyces pombe* que chez les espèces de *Saccharomyces*, les choses ne se passent pas tout à fait de même que chez le *Schizosaccharomyces octosporus*, en ce sens qu'on n'y rencontre pas deux, mais plusieurs espèces de cellules, qui au point de vue de la sporulation présentent une série d'intensités différentes. Cependant ici aussi j'ai pu constater la règle suivante: que des colonies issues de spores donnent aussi des spores; plus il y a de spores dans une colonie, plus il se forme de spores dans

---

[1]) *Centralbl. f. Bakteriol.* II. Abt. Bd. III, 1897, p. 455.

[2]) Je parle ici en m'appuyant sur un grand nombre de nouvelles cultures pures, obtenues, en partant de divers matériaux, par la méthode de dessiccation à haute température. Par cette méthode, j'ai découvert, outre la forme principale, encore une variété nettement distincte du *Schizosaccharomyces octosporus*, qui se conduit, à l'égard de la sporulation, tout comme la forme type.

ses descendants; enfin des cellules issues de colonies qui ne forment pas de spores donnent naissance à des colonies asporogènes.

On voit donc qu'il s'agit ici d'un simple phénomène d'hérédité, et la question de savoir pourquoi les levûres dites sauvages des brasseries produisent si fréquemment des spores en grande quantité, devra être résolue dans ce sens qu'elles ne se forment pas aux dépens de cellules végétatives, mais de spores. Cela est du reste évident quand on songe que les spores restent vivantes dans les tourailles des malteries, tandis que les cellules végétatives y sont tuées. La poussière qui s'introduit dans les caves de fermentation et qui provient en majeure partie du moût ou de la farine de moût, contiendra donc plus de spores que de cellules végétatives des levûres alcooliques [1]).

Cette règle comprend aussi la solution du problème de la régénération du pouvoir de sporulation perdu, ou la comprend tout au moins en principe; la difficulté se trouve ramenée à distinguer les colonies issues de spores et non de cellules végétatives; et en second lieu à reconnaître les unes à côté des autres les colonies riches et pauvres en spores. Il va de soi que l'on doit par les deux voies se trouver ramené aux mêmes colonies.

Je tâcherai à présent de résoudre séparément les trois questions suivantes: Comment peut-on, dans le développement des levûres, reconnaître macroscopiquement que les colonies sont issues de spores? Comment la cellule de levûre est elle amenée à en former? A quoi reconnaîtra-t-on macroscopiquement des colonies renfermant des spores? Ces trois questions, surtout la première et la troisième, sont évidemment très étroitement liées entre elles; je crois cependant pratique de les traiter isolément.

1. Quand peut-on, dans le développement des levûres, conclure que les colonies sont issues de spores?

Les méthodes de culture au microscope, permettant d'obtenir des colonies en partant des spores, sont évidemment de nulle valeur ici, car

[1]) Je ne parle pas ici des levûres de bière, dont les cellules végétatives sont très résistantes à l'égard de la dessiccation prudente à haute température.

il ne s'agit pas de suivre avec beaucoup de patience une seule colonie issue d'une spore unique, mais de l'ensemencement de centaines ou de milliers de spores et de la comparaison d'autant de colonies, issues de ces spores. Je connais actuellement deux moyens permettant d'arriver à ce but d'une manière indirecte; c'est d'abord de tuer dans les matériaux d'ensemencement toutes les cellules végétatives; en second lieu de chercher dans les colonies en voie de formation certains caractères, appartenant en propre à la germination des spores.

La destruction des cellules végétatives, les spores restant vivantes, a réussi sur une ancienne lignée de *Saccharomyces Ludwigii*, isolée en août 1894 de la sève découlant d'un chêne. Cette descendance avait depuis perdu presque complètement le pouvoir de former des spores. Par dessiccation très prudente et lente à 50° C. pendant plusieurs heures, je réussis à obtenir aux dépens d'une culture qui ne formait que quelques spores isolées, par ensemencement sur moût gélatiné, un nombre de colonies correspondant à peu près au nombre des spores, comptées au microscope. Comme ces colonies étaient aussi riches en spores que la souche primaire, et que j'avais pu constater en outre que des cultures privées de spores avaient été complètement tuées dans une expérience analogue, l'unique conclusion possible était que seules des spores avaient pu germer. Je suis arrivé au même but en me servant de deux autres levûres, et je crois que cette méthode, bien appliquée, se montrera d'une application générale; cependant il faudra dans chaque cas particulier chercher la durée de dessiccation et la température convenable. Chez la levûre de la panification (*Saccharomyces panis*) [1]) je n'ai pu tuer les cellules végétatives, même à une température de 100° C., sans endommager les spores elles-mêmes; et comme cela s'applique aussi aux autres levûres, je crois que la durée de la caléfaction entre plus en ligne de compte que la hauteur de la température. Cette question a une certaine importance, et je me propose donc de l'examiner dans l'avenir plus en détail. J'ajouterai encore que je m'étais d'abord proposé en pasteurisant (chaleur humide) un mélange de spores et de cellules végétatives chez la levûre du pain, d'isoler les spores à l'état vivant, mais je ne pus y

---

[1]) La plupart des auteurs rapportent la levûre panifiante au *S. cerevisiae*. Je croyais moi-même auparavant que cette levûre devrait être rapportée au *S. ellipsoideus*. PASTEUR y vit une espèce spéciale, qu'il désigna sous le nom de „levûre caséeuse". Je veux suivre actuellement l'exemple de PASTEUR.

réussir. Les spores ne survivaient pas aux cellules végétatives. J'essayai aussi divers réactifs, tels que l'iode, le sublimé et le phénol, ainsi que diverses matières colorantes fortement antiseptiques, telles que l'acide picrique et le bleu de méthylène, dans l'espoir que ces substances pénétreraient dans les cellules végétatives et les tueraient, avant d'agir sur les spores; mais jusqu'ici ce fut sans résultat. Je crois cependant que des recherches ultérieures dans ce sens ont chance de réussir.

J'ai déjà dit antérieurement comment la dessiccation à haute température peut servir à séparer les genres *Schizosaccharomyces* et *Saccharomyces*, quand ces deux formes se rencontrent ensemble sur les fruits secs du Levant. Je me contenterai d'observer ici que ce moyen est fondé sur la bien plus grande résistance des spores chez le premier genre. Il y a de plus que les autres levûres, à ce qu'apprend l'examen direct au microscope, ne sont d'ordinaire représentées sur les fruits que par leurs cellules végétatives, et même dans un état de grande débilité, ce qui les rend plus sensibles à la dessiccation que si elles sont bien nourries. Elles meurent rapidement sur les fruits, et leurs spores, qui ne font jamais complètement défaut, donnent lieu dans les fermentations non purifiées à un développement si tardif, qu'elles ne parviennent plus à prendre le pas sur le *Schizosaccharomyces*, ou qu'on a tout au moins l'occasion, par transport de la jeune culture sur une plaque de moût gélatiné, d'isoler le *Schizosaccharomyces*. Il va de soi qu'on observera également dans ce dernier cas les autres levûres, et j'ai trouvé parmi ces dernières quelques formes dignes d'intérêt, dont une représente un terme de transition entre les deux genres ci-dessus cités. J'isolai de plus dans ces expériences une nouvelle espèce de *Schizosaccharomyces*, voisine de la levûre *S. pombe*. Je suis donc autorisé à recommander ma méthode comme d'une grande utilité à divers points de vue; elle permet non seulement la régénération des spores chez certaines espèces, mais encore la découverte de formes sporogènes nouvelles.

En appliquant la méthode de dessiccation à chaud pour régénerer les spores, j'ai dans certains cas obtenu un résultat inattendu. Je vis notamment chez certaines levûres, — et peut-être même s'agit-il d'une règle générale, — apparaître entre les colonies à sporulation abondante d'autres colonies à cellules asporogènes; mais de plus ces dernières cellules étaient remarquablement petites. Chez la levûre du pain (*S. panis*) une race à petites cellules fut tout ce que me donna la méthode, attendu que les spores de cette espèce ne semblent pas plus résistantes que les cellu-

les végétatives. Une étude plus approfondie m'apprit que la plupart des levûres que j'examinai peuvent donner des races dont les cellules se distinguent par leurs dimensions, et que les races à petites cellules sont bien plus résistantes à l'égard de la dessiccation que les formes à grandes cellules. Je reconnus encore qu'il n'est pas question ici d'une variation des cellules, provoquée par la haute température, mais que les petites cellules existent déjà dès l'abord, et transmettent héréditairement leurs caractères; si bien que la dessiccation à chaud n'opère qu'une simple sélection, sans provoquer l'apparition de formes nouvelles. Je reviendrai ci-dessous, en parlant du *S. ucarum*, sur ces particularités.

Il est rare que l'on puisse, au début du développement, décider directement par voie macroscopique si une colonie déterminée s'est formée aux dépens d'une spore. Le meilleur caractère sous ce rapport consiste dans la germination retardée des spores quand on la compare à celle des cellules végétatives. Cela fait que dans les cultures sur substratum solide, c'est surtout parmi les retardataires dont les colonies restent ordinairement petites parce qu'elles ne se développent que dans un milieu en grande partie épuisé, qu'il faudrait chercher les colonies issues de spores. Or si les spores et les cellules étaient toujours séparées dans les matériaux d'ensemencement, on pourrait obtenir une image très fidèle de leur nombre relatif dans les cultures, attendu qu'il y dominerait deux dimensions des colonies. Malheureusement la plupart des spores restent réunies en tétrades, et la colonie qui en résulte se développe au début quatre fois plus vite qu'une colonie issue d'une spore unique. De plus, les sporanges sont souvent semés en petits groupes, tantôt purs, tantôt mélangés de cellules végétatives. Ces dernières aussi adhèrent les unes aux autres chez beaucoup d'espèces de levûres; et toutes ces circonstances font que beaucoup de colonies issues de spores sont déjà de bonne heure arrivées au même degré de développement que des colonies issues de cellules végétatives isolées. D'autre part, il y a de grande différences de dimension entre les colonies de même espèce. Cependant la sélection de petites colonies retardées conduit si souvent à la production de cultures à régénération complète des spores, qu'on ne saurait douter qu'elles sont elles-mêmes issues de spores. Il est d'ailleurs évident, comme on sait que les colonies issues de spores présentent une sporulation plus abondante que celles issues de cellules végétatives, que les moyens auxquels on reconnaît les colonies spéciale-

ment riches en spores permettent de conclure aussi qu'elles en sont issues. Ces moyens seront indiqués ci-dessous.

2. Comment amène-t-on la cellule de levûre a former des spores?

La sporulation est un phénomène de croissance dans des cellules abondamment nourries, qui s'épuisent en présence d'air. Dans la plupart des cas, il faut à cet effet le contact immédiat de l'atmosphère, l'air dissous dans le liquide nutritif étant insuffisant: c'est seulement chez le *Schizosaccharomyces octosporus*, fraîchement isolé de son milieu naturel, que dans beaucoup de cellules la tendance à la sporulation est si grande, que cette dernière a lieu même dans les cellules submergées [1]). Il résulte de la nécessité du contact de l'air que dans les colonies et les stries la sporulation commence par s'opèrer en surface, pour progresser ensuite lentement en profondeur. Chez les espèces pauvres en spores, la sporulation reste souvent localisée à la surface des colonies; chez celles qui sont riches en spores au contraire, comme l'*octosporus* p. ex., les spores peuvent finalement se rencontrer dans toute la masse des colonies; mais toujours la sporulation est au début superficielle. Les moyens par lesquels on force les levûres à sporuler sont quelque peu différents suivant le but à atteindre. On peut se proposer de forcer chaque cellule isolément à donner des spores, sans lui laisser le temps ni l'occasion de se diviser ou de bourgeonner préalablement; ou bien on favorisera cette multiplication, afin de poursuivre la sporulation dans les gemmes ou les colonies qui en résultent. Dans le premier cas il faut un contrôle au microscope, dans le second on fera usage de certains auxiliaires macroscopiques dont je parlerai plus loin.

Pour observer la sporulation de la cellule de levûre isolée, il faut, après une nutrition abondante, la soumettre à un épuisement complet. Les méthodes un peu surannées de M. Reess avec les tranches de carotte ou les petits blocs de plâtre et d'argile ne m'ont jamais donné

[1]) Cultivée comme levûre „à air" („Lufthefe" des Allemands, „luchtgist" des Hollandais) cette espèce est aussi productive que la levûre de la panification. et ne donne guère que des sporanges et des spores; si l'on ne fait pas passer de l'air dans les cultures elle est beaucoup moins productive, et alors la grande masse des cellules demeure à l'état végétatif, mais a cependant une tendance à sporuler.

de résultats bien satisfaisants dans ce genre de recherches. Je me sers simplement d'„agar pur" dissous dans l'eau distillée, et refroidi de la manière ordinaire dans des éprouvettes inclinées. S'il ne s'agit pas de forcer chaque cellule individuelle à sporuler, mais que quelques bourgeonnements préalables sont permis, on peut se servir aussi d'agar ordinaire, dissous dans l'eau de la canalisation. J'entends par „agar pur" l'agar du commerce après extraction complète des corps solubles au moyen d'eau distillée. Voici comment on obtient cette extraction: on dissout 2 %, d'agar dans de l'eau distillée bouillante, on filtre, et on verse en couche mince dans une cuvette. Après solidification, on coupe la plaque en tranches minces que l'on soumet à un lavage de plusieurs semaines dans de grands flacons bouchés, en renouvelant fréquemment l'eau distillée. Les corps solubles diffusent complètement dans l'eau, et l'on se trouve en possession d'„agar pur". Il y a en même temps un fort développement de bactéries, qui accélère indubitablement l'extraction. Les bandes sont alors de nouveau fondues dans un petit ballon et on en remplit les éprouvettes. On étend la levûre à étudier en couche mince sur la surface inclinée d'agar, et l'on porte le tout à l'étuve, à la température voulue. Si le substratum est suffisamment préparé, les cellules se mettent aussitôt à former des spores, sans bourgeonner au préalable. On n'élèvera pas trop la température, et l'on abandonnera les cultures pendant un certain temps. Une température de 21—25° C. est suffisante pour les levûres acooliques ordinaires. Chez le *Schiz. octosporus* on peut accélérer le phénomène en élevant la température à 28—30° C., mais on ne fait ainsi qu'abréger le temps nécessaire, attendu que tôt ou tard, au-dessus de 20° C., la même proportion s'établit entre cellules sporogènes et asporogènes. En effet, c'est ce qu'on doit attendre, puisqu'il ne s'agit que d'une qualité héréditairement fixée.

L'observation de la sporulation dans les colonies et les stries réclame encore moins de préparation que dans les cellules isolées. Je ferai remarquer aux débutants que le processus peut parfaitement être distingué dans les cultures âgées sur gélatine. Si toutefois il se fait une protéolyse trop intense, accompagnée d'immersion des colonies, ce qui empêche la sporulation, il est recommandable d'ensemencer sur moût mélangé d'agar ou parfois sur bière à l'agar. Sur ce dernier milieu il se fait évidemment un bourgeonnement moins intense que sur moût à l'agar; de plus le contenu cellulaire reste plus clair, ce qui à mon avis repose

sur le fait que dans les cellules cultivées sur le moût à l'agar il se forme plus de gouttelettes de graisse que sur la bière à l'agar, pauvre en sucre. Ces dernières cultures seront donc à préférer pour la photographie et en général pour les recherches cytologiques.

3. Quelles sont les propriétés macroscopiques caractéristiques pour les colonies sporogènes?

J'ai exposé ailleurs [1]) comment on peut distinguer les colonies en sporulation des colonies végétatives dans les cultures âgées sur moût à l'agar du *S. octosporus*. Les premières sont blanches et restent blanches; les autres ne sont blanches qu'au début et brunissent plus tard. Sur moût gélatiné, les colonies sporulantes de cette espèce se reconnaissent à ce qu'elles liquéfient rapidement, tandis que chez les colonies aspores la protéolyse ne débute que beaucoup plus tard et n'atteint pas à beaucoup près l'intensité qu'elle prend chez les premières. La réaction iodée rend cette différence particulièrement évidente: les colonies sporulantes, au contact de l'iode, prennent une teinte bleu noirâtre, tandis que les autres restent incolores. Comme on pouvait s'y attendre, les autres levûres se comportent autrement, car, ainsi que j'ai déjà eu l'occasion de le dire, il ne se forme pas chez elles deux formes de colonies nettement séparées comme chez le *Schiz. octosporus*, mais plusieurs qui diffèrent les unes des autres par l'intensité graduelle de la sporulation. Cependant même ici on peut dans bien des cas distinguer les colonies les unes des autres à l'œil nu ou à la loupe, en se servant de plusieurs propriétés, différentes suivant les espèces. Celles qui, à mon avis, se prêtent le mieux à cette distinction se laissent résumer dans les trois règles suivantes:

1. Les cellules en sporulation se distinguent des autres au moyen de la réaction iodée; les spores se colorent en bleu par une teneur en granulose de la paroi, tandis que les cellules végétatives restent incolores; ou bien ces dernières, par suite de la présence de glycogène, prennent une teinte brun violet par l'iode, tandis que les cellules sporogènes restent incolores (*S. uvarum*); ou enfin la sporulation se caractérise par l'accumulation de glycogène dans les cellules sporo-

---

[1]) *Centralbl. f. Bakter.* l. c.

gènes et les spores, qui en conséquence se colorent par l'iode, tandis que les cellules asporogènes sont privées de glycogène (*S.* [*Mycoderma*] *orientalis*) et restent donc incolores.

2. Les colonies sporulantes liquéfient d'ordinaire bien plus rapidement le moût gélatiné que les colonies non sporulantes.

3. Les colonies en sporulation sont souvent d'un blanc pur, tandis que les autres ont une teinte brun sale. Je montrerai que ces faits sont en rapport avec les dimensions de cellules.

Je crois qu'il vaudra mieux montrer la valeur de ces caractères par quelques exemples spéciaux.

4. Premier exemple: Sporulation chez le Schizosaccharomyces pombe (Pl. II, figs. 1 et 2).

Comme les *Schiz. pombe* et *octosporus* appartiennent au même genre, on pouvait s'attendre à ce que la première de ces deux formes renfermerait comme la seconde de la granulose dans la paroi des spores, et se colorerait donc en bleu par l'iode. Le *Schizosaccharomyces* est de plus toujours privé de glycogène, et je m'attendais donc à un contraste très marqué entre les colonies privées de spores et sporulantes. C'est en effet ce qui a lieu.

J'ai fait usage dans mes expériences de la levûre décrite par M. Lindner [1]), et qu'il a eu l'obligeance de m'envoyer [2]). Au moment où les échantillons me parvinrent ils renfermaient si peu de spores, que la plupart du temps le champ du microscope n'en montrait pas; les stries sur moût gélatiné se colorèrent en jaune par l'iode.

J'ensemençai sur moût gélatiné, ce qui me donna un nombre suffisant de colonies pour que quelques-unes, à ce que m'avait appris l'examen au microscope des matériaux d'ensemencement, en renfermassent

---

[1]) *Wochenschr. f. Brauerei.* Bd. X, 1893, p. 1298. Voir aussi Rothenbach, *Zeitschr. f. Spiritusindustrie.* Bd. XIX, 1896, p. 58.

[2]) Je cultive encore une deuxième variété très remarquable (ou peut être une nouvelle espèce), que j'ai isolée moi-même par la méthode de dessiccation de fruits de l'Orient, et qui est plus riche en spores que la levûre pombe originale. Je ne l'ai pas encore étudiée en détail.

plusieurs issues de spores [1]), et j'abandonnai ces colonies à elles-mêmes pendant trois semaines à un mois. Les cultures étaient renfermées dans des boîtes de verre, ce qui me permettait de verser dessus une solution diluée d'iodure de potassium iodé, et de la laisser pénétrer peu à peu dans les colonies. Je décantai prudemment, faisant en sorte que les colonies ramollies ne se liquéfiassent pas, ce qui ne réussit pas complètement. Je comparai ensuite la teinte des colonies à la loupe. Il se montra que parmi un millier environ de colonies incolores il y en avait quelques-unes qui montraient des stries ou des points bleu foncé. L'examen au microscope m'apprit que les colonies jaunes étaient privées de spores, tandis que les colonies striées et ponctuées étaient nettement plus riches en spores que les matériaux d'ensemencement. Une deuxième culture, faite en partant de ces spores, donna un bien plus grand nombre de colonies bigarrées et quelques colonies très-petites, qui noircirent complètement par l'iode, tout autant que les colonies en sporulation du *Schiz. octosporus*. Ces petites colonies consistaient, à leur surface libre, à peu près complètement en cellules sporulantes. Malgré que le lavage à la liqueur iodée les eût recouvertes de cellules asporogènes des colonies voisines, elles donnèrent cependant après un nouveau transport des cultures extrêmement riches en colonies sporogènes.

Je pus par la même occasion faire usage d'un autre caractère que la réaction iodée, pour opérer une sélection ultérieure. Je m'aperçus que la sporulation abondante n'était plus en ce moment restreinte à quelques petites colonies retardataires [2]), mais était également apparue dans les grandes colonies normalement développées. Comme je l'ai déjà exposé antérieurement [3]), ces colonies ont la propriété de liquéfier rapidement la gélatine, en suite de la mort du contenu cellulaire lors de la sporulation. Les colonies renfermant des spores se distinguent donc dès ce

---

[1]) La méthode de dessiccation m'a permis d'obtenir aussi chez cette espèce une accumulation des spores, mais cela n'a guère d'importance dans la discussion actuelle.

[2]) Les spores germent ici aussi, à ce qu'il semble, plus tardivement que les cellules végétatives. C'est donc surtout parmi les petites colonies à développement tardif que nous devrons en chercher qui soient issues de spores au début des expériences.

[3]) L'opinion que j'ai antérieurement émise suivant laquelle la protéolyse est, chez les levûres alcooliques, un phénomène de nécrobiose, s'est trouvée confirmée dans les observations ultérieures, et peut être considérée comme mise hors de doute.

moment même sans l'emploi d'iode. Ceci permet d'éviter que des cellules des colonies asporogènes voisines ne viennent se déposer sur les autres lors de la décantation, et la sélection peut donc s'opérer bien plus sûrement. La race riche en spores ainsi obtenue ne peut être durable sans sélection continue; si l'on néglige celle-ci quelque temps, les transports successifs accumulent peu à peu la race pauvre en spores, jusqu'à ce qu'elle ait finalement supplanté la première. Ceci dépend évidemment de ce que dans les cultures sans sélection il y a toujours plus de la moitié des cellules qui appartiennent à la race asporogène, ce qui doit finir par amener la suprématie de cette race. Chez le *Schiz. octosporus* les rapports sont renversés, et c'est donc la race sporogène qui l'emporte.

On peut donc grâce à ce procédé augmenter considérablement la production de spores chez le *Schizosaccharomyces pombe*, mais on parlera peut-être plus justement ici d'une accumulation que d'une régénération des spores.

Une culture en milieu solide de la levûre pombe, obtenue en partant des spores, est après traitement par l'iode un objet extrêmement propre à montrer l'existence de la „variabilité germinative". Non seulement on est frappé tout de suite par le contraste de coloration présenté par les colonies pauvres et riches en spores, mais un examen attentif des colonies sporulantes au moyen d'une forte loupe apprend que les cellules asporogènes, toujours présentes, sont réunies en groupes, contrastant souvent sous forme de stries rayonnantes incolores, qui s'élargissent vers la périphérie, avec le fond bleu de la colonie. En les suivant jusqu'à leur origine, on s'aperçoit qu'elles ne se continuent pas jusqu'au centre, mais débutent seulement au delà de la demi-longueur du rayon, souvent même encore bien plus vers l'extérieur. Cela semble devoir faire conclure que ces

---

C'est ce dont on peut aisément se convaincre par l'expérience suivante: on recouvre partiellement d'une solution diluée d'iode des colonies d'une levûre lentement liquéfiante et très cohérente, la levûre panaire p. ex., développée sur une plaque au moût gélatiné. Au lieu d'iode, on peut avoir recours à un autre poison; mais on laissera l'iode en contact avec la levûre jusqu'à ce que la teinte du glycogène montre qu'il a pénétré dans les cellules. On décante prudemment, ce qui a pour effet de laisser à la surface des colonies une couche de cellules tuées par l'iode. Au bout de quelques jours, on s'apercevra que la gélatine est liquéfiée sous toutes les colonies renfermant des cellules mortes, tandis qu'elle reste encore longtemps solide dans la portion de la plaque non touchée par l'iode.

Dans ces derniers temps M. H. Will a décrit dans la *Zeitschr. für Brauwesen* T. 21 pag. 127, 1898, plusieurs faits qui corroborent ma manière de voir, quoiqu'en dise M. Will lui-même.

groupes cellulaires ne naissent qu'assez tard, de manière que l'excitation à laquelle ils doivent leur origine aura probablement quelque rapport avec l'épuisement des cellules mères. D'autre levûres m'ont montré des phénomènes analogues.

5. Deuxième exemple: Régénération des spores chez le Saccharomyces uvarum. Apparition de races microcellulaires par la dessiccation a chaud. (Figs. 3 et 4. Pl. II).

Chez certaines levûres, la dessiccation a conduit non seulement à la séparation d'une race faiblement et d'une race fortement sporulante, mais encore à ce résultat inattendu qu'on voit apparaître des races de levûres formées de cellules de petites dimensions. Je rendrai compte d'une manière détaillée de ce que j'observai dans un cas particulier.

En Hollande, probablement comme ailleurs, le jus de groseille fortement additionné de sucre entre assez souvent en une vive fermentation, qui peut même faire éclater les flacons qui le renferment. J'isolai en mars 1894 les microbes d'un pareil flacon, rempli de jus provenant de groseilles du „Westland" [1]), que j'avais acheté dans un magasin de Delft. J'y trouvai plusieurs espèces, mais surtout une levûre du maltose très active, que je nomme *Saccharomyces uvarum* [2]) et une levûre sporulante productrice d'éther acétique, qu'il faut rapporter au *S. sphaericus* Nägeli [3]).

Au début, le *S. uvarum* formait presque dans chaque cellule, dans

---

[1]) Le „Westland" est la région côtière de la province de Hollande méridionale le long de la Mer du Nord, renommée par son horticulture.

[2]) Je considère cette levûre comme une espèce réellement indigène de la flore hollandaise, c'est-à-dire capable d'y vivre en plein air. Les vraies levûres du maltose y sont cependant rares; je n'en pourrais citer avec certitude, outre le *S. uvarum*, que deux espèces. Malgré de nombreuses tentatives, je n'ai pu encore jusqu'ici décider si la levûre panaire (*S. panis*), si abondante dans les canaux des villes hollandaises, y est réellement indigène. A la campagne, cette espèce ne se rencontre pas dans le levain, mais y est remplacée par le *S. minor*.

[3]) Voir mon travail sur les levûres éthacétiques dans les „*Handelingen van het 5e Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres*. 1895, p. 301."

les cultures ordinaires sur moût gélatiné, quatre spores, et se montrait donc appartenir aux levûres les plus fortement sporulantes. Cependant le pouvoir de sporulation disparut de plus en plus dans les transports successifs, et quand je commençai mes expériences de régénération, je ne pus qu'à grand peine découvrir quelques spores isolées. Cependant j'ai réussi depuis à me procurer de nouveau, en partant de ces dernières, la souche primitive abondamment sporulante; j'ai fait usage de la dessiccation à chaud, de la sélection de colonies très tardives, restant très petites, dans lesquelles je pouvais précisément pour ces raisons attendre des spores, en troisième lieu de la sélection de colonies d'un blanc pur, entremêlées aux colonies végétatives plus brunâtres, et finalement de la réaction à l'iode, qui montra que le glycogène est utilisé dans la production des spores, tandis qu'il se conserve dans les colonies non sporulantes. Je crois probable que dans la sporulation le glycogène est transformé et déposé dans la paroi des spores sous forme d'une modification cellulosique qui ne se colore pas par l'iode. Je fais cette hypothèse en me fondant sur l'analogie avec le *Schizosaccharomyces*, où les matériaux de réserve se déposent dans la membrane sous forme de granulose.

Il n'y eut pas moyen, par la méthode de dessiccation à haute température, de tuer complètement les cellules végétatives sans endommager en même temps un grand nombres de spores. Cependant je pus arriver par cette voie à une telle accumulation de spores, que la sélection ultérieure des colonies me conduisit au but sans difficulté aucune. J'obtins toutefois ici encore une race à petites cellules, un fait sur lequel je reviendrai par la suite.

La sélection des colonies naines retardataires, provenant des matériaux soumis à la dessiccation, fut entreprise sur les plaques au moût gélatiné, et ne réclame plus guère d'autre explication. Ces mêmes plaques peuvent également servir à la sélection au moyen de la réaction iodée du glycogène.

La différence de teinte entre les colonies végétatives et sporulantes n'est bien nette que dans les cultures sur plaques à l'agar. La sélection réussit également bien sur le moût à l'agar et la bière à l'agar. Il s'agit d'opérer au moyen d'une bonne loupe et sous un éclairage approprié; mais une fois qu'on a saisi la différence, on ne s'y trompe plus. Chez cette levûre, c'est en effet la couleur des colonies qui fournit le meilleur caractère distinctif, ce qui tient à ce que la différence de taille

entre les spores et les cellules végétatives est si considérable, bien plus considérable que chez les autres levûres. Il va de soi que l'on peut parallèlement avoir recours à la réaction iodée, qui colore en jaune les colonies sporogènes, en brun foncé au contraire les colonies végétatives, qui sont riches en glycogène. C'est par exception seulement que je trouvai des colonies brunes à grandes cellules, renfermant néanmoins beaucoup de spores. Mais celles-ci, comme on pouvait s'y attendre, restèrent incolores sous l'action de l'iode, attendu que le glycogène y avait disparu [1]).

C'est en opérant la sélection d'après la couleur que je découvris les races de levûres microcellulaires, avec leurs propriétés si curieuses. Ayant obtenu après la dessiccation à chaud, prolongée dans certaines expériences pendant un quart d'heure à 100° C. [2]), une forte réduction des colonies „brunes", tandis que je croyais n'avoir dans les „blanches" que des colonies sporogènes, je m'aperçus à l'examen microscopique que ceci était une erreur. Les colonies blanches appartenaient à deux catégories, les unes sporogènes, les autres asporogènes et microcellulaires. Poursuivant ceci, je constatai que c'est la taille des cellules qui régit la coloration des colonies et par suite leur résistance à la dessiccation. Les colonies microcellulaires sont blanc pur, indifféremment que les cellules soient petites par suite de la sporulation, qui réduit chaque cellule (spore) au quart de sa taille primitive, ou qu'elles aient par elles mêmes cette propriété. La moindre résistance des grosses cellules rappelle la nature plus délicate du tissu turgescent (cellules somatiques) des plantes supérieures, comparées aux méristèmes microcellulaires (cellules embryonnaires), lesquels, comme ne l'ignore aucun botaniste, supportent beaucoup mieux la gelée et la dessiccation. Cette différence repose évidemment sur la présence de grosses vacuoles dans les grandes cellules, et leurs petites dimensions ou leur absence dans les petites cellules et les spores. La dessiccation ou la gelée font du contenu va-

---

[1]) C'est évidemment un cas de variabilité, que je considère toutefois comme „variabilité germinative", et non comme le résultat direct d'une action de milieu quelconque.

[2]) Je ferai remarquer que seules les cellules abondamment nourries supportent longtemps des températures si élevées. Les cellules mal nourries sont très sensibles à l'effet combiné de la chaleur et de la dessiccation, et meurent déjà en masse vers 56° C.

cuolaire une solution concentrée, qui agit probablement d'une manière très nuisible sur le protoplasme. Comme la faculté d'avoir de petites cellules se transmet héréditairement tout comme la faculté de la sporulation, la méthode de la dessiccation chaude doit donc donner ou une race microcellulaire, ou une race abondamment sporogène, ou les deux à la fois. On peut donc ici recevoir l'impression fausse qu'une métamorphose dans la taille des cellules s'est opérée par une action extérieure, qui en réalité ne se réduit qu'à une sélection masquée. La chaleur ne fait pas naître une variation, mais lui donne l'occasion de devenir évidente, en modifiant les conditions de concurrence. Ce n'est donc pas d'une propriété acquise qu'on pourra parler, ici pas plus qu'ailleurs, mais de variabilité „germinative". Cet exemple montre en même temps combien on doit être prudent en voulant apprécier ce qu'on suppose être des influences directes sur la variabilité, quand on n'en sait pas assez concernant les circonstances de l'hérédité.

Je répéterai que dans mes expériences sur la levûre panaire (*S. panis*), ayant pour but d'accumuler la formation des spores, je n'obtins jusqu'ici que des races microcellulaires, qui toutefois ne se montrèrent pas très constantes, et se retransformaient bientôt en la forme à grandes cellules, si l'on ne continuait pas la sélection.

Ce que j'ai dit du *S. uvarum* montre que je n'ai pu reconnaître les colonies sporogènes à leurs phénomènes protéolytiques. Cependant je m'étais attendu au début à un autre résultat chez une espèce si abondamment sporulante, et voici comment je crois devoir expliquer le fait.

Comme je l'ai déjà avancé, la protéolyse est à mon avis un phénomène de nécrobiose, c'est-à-dire qu'il dépend de la mort plus ou moins avancée des cellules. Il faut donc que les cellules sporogènes, quand le protoplasme non employé à la formation des spores périt, agissent sur les albuminoïdes. Or cette opinion a été confirmée par de nouvelles recherches et peut être actuellement considérée comme hors de doute. Cependant j'ai reconnu que le protoplasme des cellules mères des spores, en tant qu'il ne sert pas à la production de ces dernières, ne meurt pas toujours. Il ne reste pas seulement vivant chez le *S. uvarum*, mais les cellules mères des spores peuvent elles-mêmes bourgeonner au moment de la germination des spores. Il va de soi que toute raison pour qu'il y ait protéolyse tombe par là même, sans pouvoir faire douter au fait essentiel que la protéolyse est un phénomène nécrobiotique.

Je ferai encore remarquer finalement que le *S. uvarum* offre une diffé-

rence physiologique remarquable entre les fermentations opérées en partant des spores et celles provoquées par la race pauvre en spores. Dans du moût de 10° BALLING, on verra à 28° C. une „fermentation sporogène" se continuer régulièrement jusqu'à ce que le saccharimètre marque 3—4°. Une „fermentation végétative" au contraire, après avoir débuté énergiquement, s'arrête déjà vers 7—8° BALLING; les levûres descendent au fond et, quel que soit l'intervalle de temps qu'on laisse écouler ensuite dans les conditions présentes, il n'y a plus de modification. Si cependant on expose les mêmes ballons à une température beaucoup plus basse, p. ex. 15—20° C., la fermentation recommence, continue aussi énergiquement qu'une fermentation „sporogène", et le saccharimètre descend également à 3—4° B. Nous observons donc ici la circonstance remarquable que les spores sont adaptées à une plus haute température que la race végétative, et je crois que la raison immédiate en doit être cherchée dans un besoin plus intense d'oxygène chez cette dernière que chez la race sporogène.

6. TROISIÈME EXEMPLE: RÉGÉNÉRATION DES SPORES CHEZ LE MYCODERMA ORIENTALIS (figs. 5 et 6).

Je choisis comme troisième exemple une levûre appartenant aux mycodermes et que j'appellerai *Saccharomyces* (*Mycoderma*) *orientalis*. J'ai déjà fait connaissance avec cet organisme il y a quelques années, grâce à M. EYKMAN, qui résidant alors à Tokio me l'envoya sous le nom de „koji blanc" [1]), comme un des matériaux de la fabrication du saké. Je l'ai retrouvé plus tard à diverses reprises sur les fruits d'Orient, surtout sur les raisins secs de Turquie, où on les trouve à l'état de spores. Sans doute, cette forme

[1]) Cette substance se composait de riz, complètement envahi par le champignon et recouvert par lui. L'échantillon me parvint en juin, à une température extérieure d'environ 20° C., mais la masse s'était si énergiquement échauffée par la respiration du mycoderme, que la température avait atteint 40° C. Il est clair qu'un autre champignon avait saccharifié l'amidon du riz par l'intermédiaire d'une diastase, car le *S. orientalis* lui-même n'en produit pas et n'attaque pas la fécule. La bibliographie dont je dispose ne mentionne pas le „koji blanc" dans la préparation du saké.

n'y est pas générale, et se développe seulement dans les fermentations postérieures ou de bout, mais à ce qu'il m'a semblé alors sans exception. On l'obtient le plus aisément comme suit. Des raisins secs turcs, tels qu'on les achète dans les magasins de denrées coloniales, sont introduits dans du moût de bière, acidulé jusqu'au titre 3—5 cm.^{3} d'acide normal pour 100 de moût, au moyen d'acide lactique, et on abandonne dans l'étuve à 28° C. Il s'établit une fermentation alcoolique, provoquée par plusieurs espèces de levûres [1]), qui se rencontrent sur les raisins secs sous forme de cellules végétatives. Quand la fermentation cesse, et si l'on a fait usage de suffisamment de raisins secs, la surface se recouvre d'un voile de *Mycoderma orientalis*, très-sec et pulvérulent et d'une couleur blanc pur. Déjà ce voile impur renferme une masse de spores [2]). La levûre isolée se montre être une levûre du glucose. Dans l'eau de levûre additionnée de glucose elle donne lieu à une fermentation très vive, dans le moût de bière à une fermentation médiocre, qui dure aussi longtemps qu'il y a du glucose en présence. Dans ce dernier liquide de culture il prend naissance de grosses bulles d'air sous la membrane, qui se développe vigoureusement. Le maltose ne fermente pas mais est oxydé par le voile si l'air a suffisamment accès, et sert à la croissance.

Le *Mycoderma orientalis* éveilla mon intérêt par la protéolyse, exceptionnellement intense pour une levûre alcoolique, qu'il provoque dans les cultures sur gélatine chaque fois qu'on l'a isolé de nouveau. Mais dans les transports ultérieurs, cette propriété disparaît complètement, de sorte que l'on croit avoir affaire à une autre espèce de levûre qu'au début [3]). En même temps se modifie le caractère pulvérulent et sec des colonies sporogènes, qui deviennent humides et gris blanchâtre, comme les colonies pauvres en spores. Poursuivant ces phénomènes de plus près, je trouvai qu'il se passe ici à peu près la même chose que j'ai déjà décrit antérieurement chez le *Schiz. octosporus*, savoir que la protéolyse suit de près la sporulation, et que cette dernière fonction cesse ainsi que la

---

[1]) En partie non encore décrites.

[2]) Cette levûre est très probablement très proche parente du *S. farinosus* de M. Lindner (Betriebskontrolle 1. Aufl. 1895. p. 214), tiré du „Jopenbier" de Danzig, et n'en est peut être qu'une variété. Il n'y a pas identité entre les deux formes, car M. Lindner ne mentionne pas de liquéfaction de la gélatine.

[3]) La liquéfaction par les colonies sporogènes est tout aussi intense que chez les bactéries fortement liquéfiantes.

protéolyse dans les transports successifs. Une circonstance inattendue, c'est que non seulement les cellules sporogènes sont très riches en glycogène, mais que cette substance s'accumule aussi dans les spores, ce qui fait que l'iode colore les unes et les autres en brun foncé [1]). Les cellules asporogènes au contraire sont si complètement privées de glycogène que l'iode leur donne simplement une teinte jaunâtre. Ceci permet de distinguer dans les colonies sporulantes les cellules asporogènes, de les compter au microscope, et d'en faire de même dans les colonies „asporogènes" pour les rares cellules en sporulation. On voit que le glycogène se comporte ici tout autrement que chez le *S. uvarum* [2]).

Il s'agissait à présent de savoir s'il serait possible de régénérer les deux fonctions de sporulation et de protéolyse chez une ancienne souche de culture qui les avait à peu près complètement perdues. Cela m'a parfaitement réussi, et plus aisément que chez toute autre espèce de *Saccharomyces*. Le principe de la méthode est, comme partout ailleurs, le principe d'hérédité. La sélection des colonies sporogènes sur plaques de moût gélatiné est ici très simplifiée par la protéolyse intense et très hâtive. Cette sélection est encore facilitée par ce que les deux cas limites, des colonies très riches et très pauvres en spores, sont bien plus généraux que les formes intermédiaires. Or si l'on sème de nouveau les colonies sporogènes, on obtient déjà au bout de deux ou trois transports un rapport constant entre les deux espèces de colonies, avec un nombre très restreint de colonies pauvres en spores (correspondant au nombre des cellules qui ne donnent pas au microscope de réaction avec l'iode). Ces propriétés rappelent donc fortement ce qu'on observe chez le *Schiz. octosporus*.

Dans le présent cas, il était facile d'expliquer pourquoi dans les séries de cultures ordinaires il y a une si forte régression dans la faculté de

[1]) Comme les deux races du *S. orientalis* font fermenter le glucose avec la même énergie, la fonction fermentative doit être indépendante du glycogène. C'est ce que viennent confirmer aussi d'autres faits d'observation. Le *S. apiculatus* par exemple, une levûre très énergique du glucose, est ordinairement privé de glycogène, tandis que l'*Oïdium lactis*, qui ne fait fermenter aucun sucre, est extraordinairement riche en glycogène.

[2]) Pour la bibliographie assez étendue sur le glycogène des levûres je renverrai aux travaux de celui qui l'a découvert, L. Errera (*Compt. rend.* T. CI, 1885, p. 253) et à ceux de son élève G. Clautriau (Etude chimique du glycogène chez les levûres. Bruxelles. 1895) ainsi qu'au „Jahresbericht" de A. Koch.

sporulation. On voit en effet que la sporulation est en antagonisme avec le bourgeonnement. Or, si l'on cultive une souche à sporulation très abondante, les cellules sporogènes produiront précocement des spores et, comme ces spores ne germent pas immédiatement, entreront dans un stade de repos, à un moment où il y a encore suffisamment de nourriture pour permettre des bourgeonnements ultérieurs des cellules végétatives. Si l'on ignore ces circonstances, on ne transportera involontairement, dans les ensemencements successifs, qu'un grand nombre de cellules végétatives, et peu de cellules sporogènes; au bout de quelques transports ces dernières auront presque complètement disparu. Ici encore nous avons donc affaire à une sélection inconsciente des cellules plus productives, ce qui donne l'illusion trompeuse d'un phénomène de variabilité, et repose cependant, quand on y regarde de plus près, sur l'hérédité pure et simple.

Réussira-t-on à obtenir, partant de la race pauvre en spores et par voie de sélection des colonies, une race complètement asporogène (comme chez le *Schiz. octosporus*)? C'est ce que je n'ai pas encore essayé, mais il n'y a guère moyen d'en douter.

Les présentes recherches ont montré comment on peut, chez les levûres alcooliques sporogènes, revenir de matériaux de culture fortement modifiées à la souche primitive. Je crois donc que ces résultats, outre leur intérêt physiologique, ont aussi quelque valeur pour la systématique. En tout cas, ma méthode est évidemment propre à simplifier le diagnostic des espèces, si difficile dans ce groupe.

Delft, avril 1898.

Explication des photographies de la planche II.

Fig. 1. *Schizosaccharomyces pombe*, culture pauvre en spores sur plaque de moût gélatiné, âgée de 25 jours (Apochromat. 2,5 mm., project. ocul. 2, Zeiss. Grossiss. 440).

Fig. 2. *Schizosaccharomyces pombe*, culture sporogène, obtenue par

accumulation du pouvoir de sporulation en partant de la culture précédente; âgée de 25 jours; développée sur la même plaque dans les mêmes conditions que la culture précédente (Apochromat. 2,5 mm., project. ocul. 2 Zeiss. Grossiss. 440).

Fig. 3. *Saccharomyces uvarum*, culture pauvre en spores dans l'eau de la distribution mélangée d'agar (Apochromat. 2,5 mm., project. ocul. 2 Zeiss. Grossiss. 440).

Fig. 4. *Saccharomyces uvarum*, culture sporogène dans l'eau de distribution à l'agar, issue par régénération des spores de la culture précédente (Apochromat. 2 mm. Hartnack, project. ocul. 2 Zeiss. Grossiss. 560).

Fig. 5. *Saccharomyces* (*Mycoderma*) *orientalis*, culture pauvre en spores sur moût gélatiné. (Apochromat. 2 mm. Hartnack, project. ocul. 2 Zeiss. Grossiss. 560).

Fig. 6. *Saccharomyces* (*Mycoderma*) *orientalis*, culture sporogène sur moût gélatiné, obtenue par régénération des spores de la culture précédente (Apochromat. 2 mm. Hartnack, project. ocul. 2 Zeiss. Grossiss. 560).

Deuxième et Troisième Livraisons.

W. Einthoven. — Explication physiologique simple de diverses illusions optiques géométriques ..... Page 103.
F. A. H. Schreinemakers. — De l'équilibre dans les systèmes de trois constituants, avec deux phases liquides possibles. (III) ..... „ 144.
H. A. Lorentz. — De l'influence des corps étrangers sur la température de transformation ..... „ 174.
M. W. Beijerinck. — Sur les diverses espèces de bactéries acétifiantes ..... „ 180.
D. P. Hoyer. — Etudes sur les bactéries acétifiantes ..... „ 190.
H. Zwaardemaker Czn. — Sur les sons dominants des résonnantes, avec quelques observations sur la voix morte des adénoïdiens ..... „ 241.
H. Zwaardemaker Czn. — Le registre de l'*R* ..... „ 257.
M. W. Beijerinck. — Sur la régénération de la faculté de produire des spores chez des levûres en voie de la perdre ..... „ 269.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

MAR 23 1899

Série II, Tome II. 4e Livraison.

3940

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1899.

MAR 14 1899

MESURES DE LA POLARISATION ROTATOIRE DE L'OXYGÈNE ET D'AUTRES GAZ, DANS DIVERSES PARTIES DU SPECTRE VISIBLE, ET DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE ROTATION MAGNÉTIQUE DE L'EAU POUR LA RAIE *D* DU SODIUM [1])

PAR

L. H. SIERTSEMA.

(Pl. III—VI).

PREMIÈRE PARTIE.

Description de la méthode d'observation et des appareils.

I. Introduction.

Après la découverte par Faraday [2]) en 1845 de la rotation magnétique du plan de polarisation, ses expériences ont été reprises par un grand nombre de physiciens, et les lois de ce phénomène ont été soigneusement étudiées. Le phénomène a été observé dans tous les corps solides et liquides transparents; mais il se passa plusieurs années avant qu'on parvînt à le découvrir dans les gaz. Ce n'est qu'en 1878 que MM. Kundt et Röntgen [3]) l'observèrent dans la vapeur de sulfure de

---

[1]) Les recherches décrites dans ce travail ont été faites au laboratoire de physique de l'Université de Leyde. Je saisis cette occasion pour adresser à M. le Professeur H. Kamerlingh Onnes, directeur du laboratoire, mes sincères remercîments pour la bienveillance avec laquelle il m'a prêté son appui et les nombreux conseils qu'il m'a donnés dans le cours de ces recherches.

[2]) *Exp. Res.* 19th series; *Phil. Trans.* (1846) pp. 1, 21, 41.

[3]) *Wied. Ann.* 6 p. 332 (1879).

carbone; ce premier succès fut suivi de mesures relatives à différents gaz [1]). Vers la même époque M. H. Becquerel [2]) publia les résultats de ses recherches sur la rotation magnétique dans les gaz. Tandis que ces dernières recherches se rapportaient à des gaz à la pression ordinaire, de sorte que les rotations étaient très faibles, MM Kundt et Röntgen par contre soumirent les gaz à de hautes pressions, et observèrent ainsi des rotations beaucoup plus considérables; la disposition de leur appareil ne permettait toutefois pas de déterminer la dispersion. Citons encore quelques mesures de la rotation magnétique dans la vapeur de sulfure de carbone et d'anhydride sulfurique, faites par M. Bichat [3]); ces mesures n'avaient pas tant pour but de déterminer la dispersion, que de comparer les rotations dans les états liquide et gazeux.

Ainsi ce n'est que chez M. Becquerel que l'on trouve des déterminations de la dispersion de la polarisation rotatoire magnétique dans les gaz. Ses recherches conduisent à ce résultat que presque dans tous les cas la dispersion suivrait la loi ordinaire, que nous connaissons pour le verre, l'eau, le sulfure de carbone et plusieurs autres substances, et d'après laquelle la dispersion serait à peu près en raison inverse du carré de la longueur d'onde. L'oxygène ferait exception à cette règle; la dispersion serait très faible, et la rotation serait même un peu plus grande pour le rouge que pour le vert. Toutefois les rotations sont trop faibles (5 à 6′ seulement pour l'oxygène) pour que ce fait soit au-dessus de toute contestation.

Si l'oxygène se comporte d'une manière spéciale il y a certainement quelque relation entre ses anomalies et les propriétés magnétiques. En effet, comme l'a déjà remarqué M. H. Becquerel [4]), les substances ayant des propriétés magnétiques spéciales présentent toujours des anomalies dans la dispersion de la polarisation rotatoire magnétique, consistant en des écarts notables de la loi de proportionnalité au facteur $\frac{1}{\lambda^2}$.

Afin de pouvoir établir une comparaison entre les dispersions pour diverses substances, nous allons pour chacune d'elles calculer le rapport

---

[1]) *Wied. Ann.* 8 p. 278 (1879); 10 p. 257 (1880).

[2]) *C. R.* 88 p. 709 (1879); 90 p. 1407 (1880); *Ann. Ch. Ph.* (5) 21 p. 289 (1880).

[3]) *C. R.* 88 p. 712 (1879); *Journ. d. Phys.* (1) 8 p. 204 (1879); (1) 9 p. 275 (1880).

[4]) *Ann. Ch. Ph.* (5) 12 p. 85.

entre les rotations relatives à différentes longueurs d'onde et celle relative à la raie D, et réunir les résultats de ce calcul dans une représentation graphique. Nous obtenons ainsi les nombres suivants qui ont servi à construire la fig. 1. Nous avons donné en même temps les coefficients $\varkappa$ d'aimantation.

1. *Sulfure de carbone:* exemple d'une substance sans propriétés magnétiques spéciales, à dispersion ordinaire.

	C	D	E	F	G	$\varkappa$
λ	656	589	527	486	431	
$\frac{\omega}{\omega_D}$ [1]	0,771	1,000	1,302	1,607	2,219	$-0{,}82 \times 10^{-6}$ [2]

2. *Métaux magnétiques.* Les déterminations de M. Lobach [3]) donnent

		$Li_\varkappa$	D	F	G	$\varkappa$
λ		671	589	486	431	(valeurs maxima d'après M. Ewing)
$\frac{\omega}{\omega_D}$	cobalt	1,128	1,000	0,915	0,872	13,8 [4])
	nickel	1,280	1,000	0,855	0,758	23,5 [5])
	fer	1,144	1,000	0,744	0,625	245 [6])

Bien qu'il serait prématuré de tirer de ces quelques données des conclusions générales, c'est pourtant un fait digne de remarque que les courbes se succèdent dans l'ordre des valeurs maxima de $\varkappa$. Toutefois

[1]) H. Becquerel, *Ann. Ch. Ph.* (5) 12 p. 73 (1877).
[2]) Du Bois, *Wied. Ann.* 35 p. 163 (1888).
[3]) *Wied. Ann.* 39 p. 347 (1890).
[4]) Magnetic Induction in Iron and other Metals, p. 88.
[5]) l. c. p. 86.
[6]) l. c. p. 82.

si l'on choisit comme terme de comparaison, non pas les valeurs maxima de z, mais celles que l'on aurait observées pendant les mesures, et que l'on tient compte des mesures faites par M. DU BOIS [1]) sur le nickel et le cobalt dans des champs très intenses, il semble que ces deux métaux doivent changer de place, et nous obtenons alors le même ordre de succession que pour la différence de phase de SISSINGH dans le phénomène de KERR [2]). Dans cette forme la loi ne pourrait certainement pas être générale; elle conduirait à cette conséquence que chez les métaux magnétiques la rotation ne serait pas, pour toutes les couleurs, proportionnelle à l'aimantation, un résultat qui semble peu probable, bien que de minutieuses recherches dans cettte direction fassent encore défaut.

Les solutions salines à rotation négative ne peuvent pas être comprises dans ce schéma. D'après M. BECQUEREL [3]) les rotations semblent être proportionnelles à $\frac{1}{\lambda^4}$. La courbe représentant les rapports $\frac{\omega}{\omega_D}$ serait donc placée en dehors des autres du côté de CS_2. D'autre part la valeur de z leur attribuerait une place entre CS_2 et les métaux magnétiques.

Si l'on prend comme terme de comparaison non pas le coëfficient d'aimantation, mais le magnétisme spécifique moléculaire, défini par $z\frac{m}{d}$, d étant la densité, m le poids moléculaire, nous ne modifions en rien les considérations précédentes. Si l'on veut faire entrer l'oxygène dans ce tableau, on doit certainement choisir une grandeur comme celle-ci. L'oxygène trouve alors une place entre CS_2 et les métaux magnétiques et près de la première substance. Les déterminations de la dispersion effectuées par M. BECQUEREL feraient placer l'oxygène du côté des métaux; mais on verra que mes recherches donnent pour ce gaz une dispersion plus rapprochée de celle de CS_2, donc en parfait accord avec la valeur de $\frac{mz}{d}$.

Tout bien considéré il semble donc que la dispersion dépend

---

[1]) Voir EWING, l. c. p. 158.

[2]) Voir ZEEMAN, *Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wet.* Amsterdam 1894/95 p. 230, *Comm. Phys. Lab.* Leiden N°. 15 p. 15.

[3]) *Ann. Ch. Ph.* (5), 12, p. 81 (1877).

au moins en grande partie de la valeur de z ou de $\frac{mz}{d}$. Les substances à rotation négative conservent néanmoins une place à part.

En dehors de ces solutions salines on ne connaît de constantes de rotation négatives que chez l'ambre, d'après une détermination de M. QUINCKE [1]). J'ai repris cette détermination en me servant d'un morceau d'ambre, légèrement brun, transparent, sur lequel je fis polir deux faces parallèles; la plaque ainsi obtenue avait une épaisseur de 1,78 cm. Placée entre deux nicols cette plaque présentait une forte polarisation elliptique; je fis donc usage d'un compensateur de BABINET afin de déterminer la forme et la position de la vibration elliptique émergeante.

Après avoir croisé les nicols et placé les sections principales à 45° sur celles du compensateur, je fis les lectures suivantes. D'abord sans interposition de l'ambre :

Comp. 38,30 mm. anal. 227°,5.

Puis après avoir interposé l'ambre placé entre les pôles d'un électro-aimant :

courant :	0 amp.	comp. 35,97 mm.	anal. 226,°8
	+ 15,5	36,19	229°,6
	— 14,0	35,83	224°,1

Pour une différence de phase 2π le déplacement du compensateur était 27,54 mm.

Un simple calcul nous donne pour l'angle que le grand axe de l'ellipse fait avec l'axe du compensateur, dans ces trois cas: 44°,2, 47°,4, 41°,0, soit une rotation de 3°,2 dans les deux directions. Une détermination faite à l'aide de la rotation de CS_2 donne 6000 unités *CGS* pour intensité du champ magnétique. La rotation est dans le sens du courant aimantant, donc positive.

Si l'on veut déduire de là la constante de polarisation rotatoire il faut tenir compte de l'influence de la double réfraction. La théorie et l'expérience [2]) nous apprennent qu'elle diminue la rotation, et peut

[1]) *Wied. Ann.* 24, p. 615 (1885).

[2]) Voir GOUY, *Journ. d. Phys.* (2), 4, p. 149 (1885).
WIENER, *Wied. Ann.* 35, p. 1 (1888).
WEDDING, *Wied. Ann.* 35, p. 25 (1888).
CHAUVIN, *Journ. d. Phys.* (2), 9, p. 5 (1890).

même la rendre nulle ou négative. Comme il n'était pas possible d'étudier aisément cette influence dans la plaque que j'avais à ma disposition, j'ai renoncé au calcul de la constante.

Il n'est pas impossible que l'échantillon de M. QUINCKE fût aussi biréfingent. La rotation négative qu'il a observée peut donc s'expliquer sans que la constante de rotation soit négative, et alors cette détermination ne serait pas en contradiction avec la loi qu'une constante de rotation négative ou une dispersion rotatoire exceptionelle sont toujours liées à des propriétés magnétiques spéciales.

Après cette introduction, qui montre tout l'intérêt d'une étude de la dispersion de la polarisation rotatoire magnétique dans l'oxygène, je passe à l'exposé de la méthode d'expérimentation.

II. MÉTHODE D'EXPÉRIMENTATION.

La méthode employée est en principe la même que celle dont se sont servis MM. KUNDT et RÖNTGEN, mais combinée avec la méthode d'analyse spectrale de M. FOUCAULT. Le gaz est introduit à haute pression dans un tube (*F* fig. 4, *f* figg. 2, 3, 6, 7) placé suivant l'axe de deux longues bobines (*C* et *D*, fig. 4). Les extrémités de ce tube (tube d'observation) sont reliées à deux réservoirs plus larges (*B* et *E*, fig. 4) contenant les nicols croisés, et fermés par des plaques de verre. Dans les figg. 2 et 3, les extrémités des bobines et les porte-nicols avec les nicols *a* et les plaques de verre *C* sont représentés à une plus grande échelle, partie en coupe, partie en élévation.

La lumière venant d'un collimateur (*A*, fig. 4) où elle est rendue parallèle, dans la direction du tube, tombe sur un premier nicol (*a*, fig. 3) qui la polarise rectilignement, traverse le tube et arrive au second nicol (*a*, fig. 2) où elle est complètement éteinte. Mais du moment que le tube est rempli d'un gaz sous haute pression, et qu'un courant est lancé dans les bobines, le plan de polarisation de la lumière traversant le tube tourne, et toute la lumière n'est plus arrêtée par le dernier nicol. Pour obtenir à nouveau l'extinction il faut tourner l'un des nicols par rapport à l'autre, ce que l'on a obtenu ici par une torsion du tube. Dans ce but le grand support porte-nicol est solidement fixé à la base; l'autre est mobile.

Une extinction complète par rotation du polariseur n'est possible qu'avec une lumière monochromatique; comme la rotation varie d'une couleur à l'autre on n'éteint jamais qu'une espèce de lumière à la fois. Si donc nous recevons sur un prisme (*P*, fig. 4) la lumière émergeante nous observerons dans la lunette *Q* un spectre avec une bande sombre qui se déplace pendant la rotation du polariseur.

Comme entre les nicols il n'y a que du gaz, nous n'avons pas à craindre que les plaques épaisses de verre, soumises à une haute pression et par conséquent rendues biréfringentes, ne rendent impossible l'observation du phénomène; ce qui ne manquerait pas de se produire si les plaques étaient interposées entre les nicols. La nécessité d'une pareille disposition était déjà évidente dans les expériences de MM. Kundt et Röntgen, qui introduisirent des plaques de tourmaline dans leur tube d'observation, ce qui rendait impossible l'observation de la dispersion. Outre l'amélioration consistant dans l'emploi de nicols, notre appareil présente sur celui de MM. Kundt et Röntgen l'avantage d'une différence de potentiel magnétique beaucoup plus grande aux extrémités des bobines; cette différence de potentiel qui n'était que de 90000 *CGS* chez MM. Kundt et Röntgen peut atteindre ici 315000 *CGS*.

En commençant ces recherches nous avions l'intention d'employer une autre méthode pour mesurer la dispersion. Elle aurait consisté à projeter un spectre sur la fente du collimateur, placé comme précédemment, de sorte que l'on aurait observé dans une lunette de l'autre côté du tube d'observation, sans interposition du prisme, l'image de la fente éclairée pas une lumière monochromatique. La mise au point aurait eu lieu sur la bande sombre qui traverse le champ des deux nicols croisés et dont les propriétés ont été mises en lumière par M. Lippich [1]). Si l'on place les nicols de telle façon que la bande soit horizontale donc perpendiculaire à la fente, par rotation d'un des nicols il se déplacera sur l'image verticale de la fente et par là une mise au point très exacte pourra être obtenue. Cette méthode serait d'ailleurs très avantageuse pour la mise au zéro, c-à-d. pour croiser les nicols, une opération qui en lumière monochromatique serait identique à la détermination d'une rotation, puisque dans les deux cas on pointe sur la bande noire qui se meut sur l'image de la fente. Dans la première méthode au contraire, pour mettre au zéro on

[1]) *Wien. Sitz. Ber.* 85, p. 268 (1882).

doit observer l'instant où tout le spectre est éteint, ce qui ne peut se faire avec une grande précision. Il faut alors fixer l'image blanche de la fente au moyen d'une lunette auxiliaire et d'un petit miroir que l'on place derrière le tube. Toutefois ces mises au zéro n'ont été faites regulièrement qu'au commencement, quand il s'agissait de contrôler l'égalité des rotations obtenues par les deux sens de courant; plus tard or n'a plus observé qu'avec des intensités de courant à peu près les mêmes dans les deux sens, et l'on a déduit de là les rotations sans faire usage du point zéro.

La deuxième méthode présenterait cet inconvénient qu'elle serait moins simple, et surtout que la détermination de la longueur d'onde de la lumière monochromatique serait moins aisée. Nous aurions placé derrière le tube un petit spectroscope de Desaga, avec une échelle graduée calibrée. Les déterminations de dispersion seraient plus longues à faire, et l'on aurait davantage à souffrir de petits défauts d'homogénéité du gaz, produits par des différences de température et toute autre cause. Ces inégalités déformeraient l'image de la fente et surtout la bande sombre, au point de rendre le pointage impossible. Dans la première méthode la bande sombre perd aussi de sa netteté mais l'expérience apprit que les troubles étaient beaucoup moins gênants.

Comme la précision obtenue par la première méthode était plus que suffisante pour le but que nous nous proposions d'atteindre, nous avons eu recours à celle-là dans toutes les expériences définitives. Ce que nous perdions en précision était largement racheté par un nombre plus grand de mesures, que l'on peut effectuer dans le même temps. Passons maintenant à une description plus détaillée de l'appareil employé.

III. Tube d'observation. Haute pression.

Pour la construction des parties soumises à l'action magnétique des bobines il n'a été fait usage ni de fer ni d'acier. Ces métaux en effet troubleraient, à l'intérieur des bobines l'uniformité du champ, qui ne serait plus proportionnel d'ailleurs à l'intensité du courant, de sorte que son évaluation serait impossible.

Le tube d'observation (*F*, fig. 4; *f*, figg. 2, 3, 6, 7) est un tube en cuivre, sans soudure, long de 231 cm., de 30 mm. de diamètre

et épais de 5 mm. De pareils tubes ont souvent été essayés et employés dans ce laboratoire, sous des pressions plus fortes que celles auxquelles il sera soumis ici. Les supports porte-nicols sont en bronze coquille, une matière jouissant d'une résistance et d'une ténacité particulières; ils ont été fabriqués à la fonderie de canons de La Haye, grâce aux bons soins des autorités, auxquelles je tiens à exprimer ici mes remercîments. Vu une dispersion inévitable du faisceau lumineux dans le tube, le polariseur peut-être pris plus petit que l'analyseur; aussi le support du premier nicol (fig. 3) a-t-il été construit plus petit que le support de l'analyseur (fig. 2).

Le grand support (fig. 2) dont les figg. 5 et 6 donnent quelques sections, consiste en une pièce en bronze *m*, filetée à la face postérieure. La liaison avec le tube s'obtient au moyen d'un écrou *g* grâce auquel une plaque *n* soudée au tube peut être serrée contre le support par l'intermédiaire d'un anneau en cuir *t*. A la partie antérieure le support porte-nicol est fermé par une plaque *o*, assujettie par six boulons *p* et un anneau en caoutchouc. A l'endroit de l'écrou *g*, le diamètre intérieur de *m* est le même que celui du tube; plus loin ce diamètre atteint 45 mm., afin de pouvoir contenir le nicol. L'épaisseur de la paroi, 13,5 mm., a été calculée au moyen de la formule de M. LAMÉ [1]); nous avons pris trois pour coefficient de sécurité, puis compté sur une pression de 200 atm., et posé égale à 15 (zg, m^2) la tension maxima du métal. La plaque *o* porte une glace à faces bien parallèles (*c*, figg. 2 et 6) de 36 mm. de diamètre, épaisse de 15 mm, solidement fixée au moyen d'un écrou (*d*, figg. 2 et 6) et d'un anneau en plomb (*r*, fig. 6) de chaque côté de la glace; un mince anneau de papier empêche le contact du verre et du métal. De petits tubes en laiton (*s*, fig. 6) placés de part et d'autre de la lame de verre, empêchent le plomb de couler sous la pression; enfin un dernier anneau de laiton, entièrement libre, sépare le plomb de l'écrou *d*. Le bord extérieur de la lame de verre et les parties soumises à pression ont été usées à l'éméri.

Le nicol (*a*, figg. 2, 5 et 6) est monté dans une tube en laiton *q*, de telle façon que le gaz puisse circuler tout autour en toute liberté, afin qu'on n'ait à craindre aucun déplacement à l'entrée du gaz. Ce tube est fixé dans un anneau de centrage (*b*, figg. 2 et 6) relié, au support par trois vis de pression, qui permettent de centrer le système.

[1]) Voir REULEAUX, Der Konstrukteur, p. 53.

Au milieu, à la hauteur de la section $\gamma\delta$ représentée fig. 5, le support est hexagonal extérieurement et repose sur une base en bronze (R, fig. 4, voir aussi fig. 2) fixée au moyen de tiges en fer sur la longue planche s qui supporte aussi les bobines. Cette planche repose enfin sur deux poutrelles établies sur une table longue et étroite.

Près de l'écrou de raccord g, la pièce m présente un canal radial, étroit, fileté à son embouchure et où peut être vissé le tube e, également fileté, permettant d'établir la communication avec le récipient à gaz.

Le petit support (fig. 3; sections figg. 7 et 8) est disposé à peu près de la même façon. Toutefois l'écrou de raccord g a une autre forme, comme l'indique la figure. Le petit tube n est vissé et soudé dans le tube d'observation f. La parfaite fermeture est obtenue ici par un anneau en plomb. Les dimensions de l'écrou g sont telles que, en démontant l'appareil, cet écrou peut passer au travers des bobines. Les autres parties sont représentées par les mêmes lettres que dans les figg. 5 et 6. Ce petit support est cylindrique extérieurement, avec un diamètre de 49 mm., et peut tourner dans une pièce fixée à la planche de base. La plaque de verre est épaisse de 9 mm., et a un diamètre de 22 mm.

Les têtes des boulons de la plaque de fermeture sont prises dans un anneau de laiton muni du bras u sur lequel agit la force qui doit ordre le tube, au moyen de deux fils d'acier (h fig. 8; H fig. 4). Un de ces fils passe sur une poulie verticale (I fig. 4), et porte un poids de 50 kg. L'autre fil passe sur une poulie horizontale O, et se dirige, parallèlement à l'axe de l'appareil, vers une vis à manivelle G, au moyen de laquelle l'observateur, placé devant sa lunette, effectue la mise au point. La vis G et les poulies qui sont en fer ainsi que les tiges au moyen desquelles les socles des supports porte-nicols sont fixés à la planche et aux poutrelles, sont assez éloignées du champ magnétique dans les bobines pour n'avoir sur lui aucune influence.

La manière dont le récipient à gaz et le manomètre sont raccordés avec l'appareil est représentée schématiquement fig. 9. Le gaz comprimé est contenu dans un cylindre F (fig. 9) en fer ou en acier, communiquant avec le tube d'observation par le robinet à haute pression A et le conduit T. Le robinet B mène vers un manomètre métallique d'un diamètre de 25 cm. divisé jusqu'à 150 kg. par cm². en dixièmes de kg., et dont les corrections avaient été déterminées par la „Physikalisch-Technische Reichsanstalt" de Charlottenbourg. Par les

robinets C et D le gaz s'échappe à l'air libre, ou bien peut être recueilli dans des sacs en caoutchouc, d'où il peut être extrait et comprimé de nouveau. Chaque soir, les observations terminées, nous laissions le gaz s'échapper de l'appareil, parce que nous avions remarqué que, en restant soumis plus longtemps à la pression, le baume du Canada des nicols menaçait de s'effriter et perdre ainsi sa transparence.

On trouvera ajouté à la fig. 9 un modèle des robinets à haute pression, tels qu'ils sont en usage dans le laboratoire depuis nombre d'années.

IV. Mesure des rotations.

La disposition pour la mesure des rotations du porte-nicol b est représentée fig. 10—12. A l'écrou de fermeture d du petit porte-nicol est fixé, au moyen d'une vis de pression, un anneau en laiton x autour duquel se meut un second anneau y que la vis z permet de fixer dans une position convenable. Ce second anneau porte une petite lame de verre argenté N. Par l'intermédiaire du miroir M on observe dans la lunette K l'image réfléchie dans N d'une échelle graduée verticale L, éclairée au moyen d'une lampe d'Argand et du miroir courbe Q [1]). On retrouvre fig. 4 quelques parties de ce dispositif avec les mêmes lettres.

Au commencement la lunette, l'échelle graduée et le miroir M étaient fixés aux poutrelles soutenant les bobines. Quelques observations préliminaires firent voir que les mesures faites avec des courants d'égale intensité mais de sens différent n'avaient pas tout à fait la même valeur absolue. Comme cause de cette anomalie on trouva que, à la suite de la torsion du tube d'observation, les poutrelles ne restaient pas absolument rigides, mais subissaient l'influence du grand poids suspendu d'un côté. La preuve de la déformation des poutrelles fut fournie au moyen d'un petit miroir que l'on plaça en divers endroits sur elles, et dans lequel on observa au moyen d'une lunette l'image d'une échelle graduée; des observations directes au moyen du microscope donnèrent le même résultat. Dans ces conditions il est évident que la disposition pour la mesure des rotations ne répondait pas aux exigences. Comme

---

[1]) Voir Kamerlingh Onnes, *Arch. Néerl.* (2) 1, p. 405. *Comm. Phys. Lab.* Leiden N°. 25.

une amélioration radicale de ces défauts eût pris trop de temps, nous nous sommes contentés de placer la lunette avec son échelle et le miroir intermédiaire sur un pilier spécial isolé de celui sur lequel repose le reste de l'appareil. Dans ces conditions la rotation observée est exactement celle du petit nicol; en outre un niveau à bulle d'air, placé sur le support du second nicol, permet d'évaluer aussi le faible déplacement de ce dernier. La différence entre les deux mesures donne la rotation relative des deux nicols. Cette amélioration était suffisante, car maintenant les rotations étaient les mêmes dans les deux sens. Comme en outre dans les mesures définitives les angles mesurés ne dépassèrent jamais 3 ou 4 degrés, de part et d'autre du zéro, la précision des mesures était maintenant suffisamment assurée.

Le niveau (*h*, figg. 5 et 6; représenté schématiquement fig. 2) est fixé aux têtes des deux boulons supérieurs de la pièce de fermeture d'une façon que la figure indique avec une clarté suffisante. Une vis permet de le régler. Ses divisions, correspondant chacune à 1″ environ, ont été d'abord comparées entre elles, puis vérifiées par une lecture simultanée du miroir et du niveau, ce dernier étant placé sur le support du petit nicol. A chaque mesure on fait la lecture des extrémités de la bulle d'air pour en déduire le point milieu auquel se rapportent tous les calculs et toutes les données.

La distance *LMN* de l'échelle au miroir mobile, distance que nous représenterons dans la suite par *A*, et qui fut mesurée après chaque série d'observations, était ordinairement de 159 cm. environ. Dans la lunette on estime facilement le $^1/_{10}$ mm. de l'échelle graduée, ce qui correspond à un angle de rotation de 6″,5.

V. Bobines et champ magnétique.

Le champ magnétique est produit par deux bobines placées l'une derrière l'autre, longues chacune de 1 m. Chacune d'elles est formée d'un tube en laiton de 6 cm. de diamètre intérieur, épais de 3 mm., et terminé par deux plaques annulaires, entre lesquelles s'enroulent 12 à 13 couches d'un fil de cuivre de 6 mm. isolé par du caoutchouc et du coton. Une des extrémités du fil passe par une ouverture située près du noyau. Les spires extérieures qui ne couvrent qu'une moitié environ de la bobine,

sont maintenues en place par un anneau en laiton, représenté fig. 4. Pour empêcher que les parois de la bobine ne s'écartent par la pression du fil, ces parois sont maintenues par six tiges de fer, qui, étant extérieures à la bobine, n'ont pas d'influence appréciable sur le champ magnétique intérieur. Du côté où les bobines se touchent leurs parois sont rendues planes afin de pouvoir rapprocher le plus possible les deux bobines; dans ce but aussi ces parois sont munies d'ouvertures dans lesquelles s'engagent les têtes des tiges de la bobine voisine. Le nombre de tours de spire est 1820 pour l'une, 1830 pour l'autre bobine; la résistance totale 1,034 ohms à 14° C.

Il faut évidemment éviter que l'échauffement du circuit ait aucune influence sur la température du gaz. Sans cela, bien que le tube d'observation fût séparé des bobines par un espace de 17 mm., au bout de peu de temps le gaz s'échaufferait par rayonnement et la marche du faisceau lumineux deviendrait irrégulière. C'est pour cette raison que dans l'espace resté libre entre le tube d'observation et les bobines nous avons disposé un système de tubes à travers lequel un courant d'eau froide circule d'une extrémité à l'autre de l'appareil pour revenir ensuite au point de départ. Cette disposition est visible dans les figg. 2 et 3, et la section dans les fig. 13. Ce sont trois cylindres concentriques en laiton *i i*, fermés aux bases. L'eau entre par le tuyau k_1 dans l'espace annulaire extérieur, qui, à l'autre extrémité, communique par quelques trous pratiqués dans le cylindre moyen avec l'espace annulaire intérieur; k_2 est le tuyau de sortie. Dans les tuyaux k_1 et k_2 sont placés des thermomètres l_1 l_2 maintenus en place par des bouchons en caoutchouc et les écrous m_1 et m_2. Comme température du gaz on prend la moyenne entre les indications des deux thermomètres. Le tube d'observation est encore séparé de la circulation d'eau par une couche de caoutchouc; enfin lorsqu'il y avait, l'hiver par exemple, une grande différence entre la température de l'eau et celle de la salle, les extrémités du tube d'observation et les porte-nicols étaient empaquetés dans de l'ouate.

Pour s'orienter sur l'intensité du champ magnétique en divers points de l'axe des bobines, nous nous sommes servis d'une bobine à un seul tour de fil, pouvant se déplacer suivant l'axe, et nous avons mesuré le courant d'induction produit par l'ouverture ou la fermeture d'un courant de 30 amp. venant d'une batterie d'accumulateurs, et lancé dans les bobines. Le courant induit traversait un galvanomètre de Thompson à

faible résistance, et disposé pour des lectures subjectives. Ce galvanomètre était établi dans une autre salle, suffisamment éloignée pour éviter toute action des bobines. L'écart produit par ce courant d'induction fut comparé avec celui produit par un inducteur terrestre.

La fig. 14 fait connaître comment varie la force magnétique suivant l'axe des bobines; les ordonnées de la courbe AB donnent les valeurs relatives de cette force. Cette courbe répond entièrement à l'idée que l'on se fait à priori de son allure. On voit qu'à l'endroit où sont placés les nicols C et D l'intensité du champ magnétique est déjà devenue si faible, que pratiquement on peut la considérer comme nulle, de sorte que l'erreur commise dans le calcul du potentiel magnétique, en considérant le tube comme ayant une longueur infinie, peut être rectifiée moyennant une petite correction.

La différence de potentiel magnétique entre les extrémités du tube d'observation par unité de courant peut être déterminée comme suit. Pour des points à une distance infiniment grande de part et d'autre des bobines, cette différence de potentiel Q est égale à $4\pi n$, n étant le nombre total des spires. Si le tube a une longueur finie cette expression doit être corrigée. La correction a été calculée e. a. par Lord Rayleigh [1]) pour un cas analogue. Soient ρ_1 et ρ_2 les rayons intérieur et extérieur d'une bobine, p_1 et p_2 les distances des faces terminales de la bobine jusqu'à un des nicols (les distances sont prises jusqu'à la face du nicol la plus rapprochée de la bobine), q_1 et q_2 ces mêmes distances pour l'autre nicol; alors la différence de potentiel magnétique est donnée par:

$$\Phi = 4\pi n \left[1 - \frac{\rho_2^{\,3} - \rho_1^{\,3}}{12(\rho_2 - \rho_1)} \left(\frac{1}{p_1\, p_2} + \frac{1}{q_1\, q_2} \right) \right].$$

Comme nos bobines n'ont pas partout la même épaisseur, nous pouvons les considérer comme composées de quatre parties, de la manière indiquée fig. 14, et appliquer la formule à chacune de ces parties séparement. Les valeurs des différentes grandeurs qui entrent dans cette formule, et les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau suivant.

[1]) *Phil. Trans.* 176 (1885) p. 350. Voir aussi Koepsel. Diss. Berlin, 1885 p. 20.

	n	p_1	p_2	P_1	P_2	q_1	q_2	Φ
I	1172	33	113	257	891	2248	1614	14630
II	648	33	107	891	1244	1614	1261	8130
III	1020	33	107	1268	1837	1237	668	12790
IV	810	33	114	1837	2257	668	248	10080
								45630

Nous trouvons ainsi en unités *CGS*

$$\Phi = 45630.$$

Les termes de correction d'ordre supérieur sont négligeables.

VI. Mesure de l'intensité du courant; circuit.

Pour mesurer l'intensité du courant il faut faire usage d'un instrument qui ne subisse aucune influence de la part des bobines, et permette une lecture rapide du courant légèrement variable produit par la machine dynamo-électrique. Un galvanomètre de d'Arsonval, traversé par une dérivation du courant principal, répondait à ces conditions. Pour diminuer l'influence des trépidations de la table sur lequel il était placé, ce galvanomètre reposait sur trois bouchons en caoutchouc. Il était disposé pour lectures objectives, avec une échelle à 360 divisions, longue de 46 cm., placée à une distance de 98 cm. du miroir. L'écart, qui avait la même amplitude pour deux courants de même intensité mais de sens différent, atteignait d'ordinaire 200 à 300 divisions, dont les dixièmes pouvaient être estimés avec une exactitude plus ou moins grande. La précision relative de ces lectures était d'environ 0,002. L'absence de sensibilité de l'écart aussi bien que du zéro pour des actions magnétiques extérieures avait été contrôlée de plusieurs façons. La résistance du galvanomètre était de 212 ohms, et la sensibilité, estimée au moyen d'un courant dérivé d'un élément Daniell, 0,000 000 34 $\frac{\text{amp.}}{\text{divis.}}$

Dans les observations toutefois, nous ne nous sommes pas servis de

ce nombre, parce que nous avons déterminé le facteur de réduction du système formé par le galvanomètre avec son shunt.

Ce shunt (*T* fig. 4; représenté à part fig. 15) est un tube de cuivre (*A* fig. 15) de 1 cm. de rayon, 1 mm. d'épaisseur, long de 30 cm., aux extrémités duquel les cables *B* du courant principal sont fixés par des pinces *C*; deux fils fins *D* vont vers un commutateur à chevilles (*U*, fig. 4), pour se diriger de là vers le galvanomètre (*V*, fig. 4). Le tube (*A* fig. 15) se trouve dans un verre *GG* traversé par un courant d'eau arrivant par le tuyau *H*, et débordant dans le réservoir en zinc *ZZ*, qui peut être vidé par le robinet *K*. Les thermomètres indiquent les températures du shunt et du galvanomètre.

Le facteur de réduction du galvanomètre avec son shunt a été déterminé par comparaison avec une boussole des tangentes, établie dans une autre salle.

Cette boussole des tangentes a été disposée de telle façon que pour des courants de 60 amp. ses indications étaient les plus précises, ce qui a lieu comme on sait quand l'écart est de 45°. Si l'on voulait obtenir ce résultat avec un seul tour de fil, il faudrait lui donner des dimensions particulièrement grandes, à moins de placer l'aimant en dehors du plan du fil, ce qui nécessiterait une détermination particulièrement soigneuse de la position de l'aimant, qui serait ainsi placé dans un champ très variable.

On diminue de beaucoup cet inconvénient en disposant deux tours égaux parallèlement l'un à l'autre, de telle façon que la ligne des centres soit perpendiculaire au plan des tours, donc aussi perpendiculaire au méridien magnétique. On place l'aimant au milieu de la ligne des centres, et on lance le courant à travers les deux fils dans la même direction. Si sur le conseil de Helmholtz [1]) on voulait donner aux deux spires une distance égale à leur rayon, l'homogénéité serait la plus grande à l'endroit où serait placé l'aimant, mais il faudrait alors même donner aux spires de très grandes dimensions. Comme j'avais à ma disposition deux disques de bois, soigneusement travaillés, d'un mètre de diamètre, fabriqués pour d'autres recherches, je m'en suis servi et je les ai placés à une distance telle l'un de l'autre que j'obtenais l'écart désiré. Nous verrons plus tard que l'homogénéité du champ était encore suffisante.

---

[1]) Voir Wiedemann, Elektricität III, p. 250, 3te Aufl.

La distance des disques était de 189,5 cm.[1]). Leurs périphéries étaient parcourues par des cables, dont les extrémités étaient étroitement entrelacées. Au centre du système se trouvait un disque horizontal tournant et gradué, où l'on pouvait lire les minutes. Sur ce disque était placé un variomètre de KOHLRAUSCH, dont les aimants fixes étaient enlevés, et dont la lunette pouvait être dirigée perpendiculairement au miroir circulaire magnétique par rotation du disque gradué. Après avoir fermé le courant on tourne le disque jusqu' à ce que la lunette soit de nouveau perpendiculaire au miroir. Il était aisé d'atteindre ici une précision de 1′, ce qui répond à 0,06 % pour un écart de 40°.

Etudions maintenant quelques causes d'erreur, présentées par cet appareil.

Commençons par faire remarquer que la torsion du fil de cocon est ici sans influence, puisque, au moment où l'on fait la lecture, le point de suspension a tourné avec le miroir.

Les causes suivantes peuvent rendre nécessaires des corrections:

1°. un écart du centre de l'aimant du point milieu de la ligne des centres des deux spires. Cet écart peut provenir d'une installation fautive du variomètre, ou bien du fait que l'axe de rotation du cercle ne passe pas exactement par le centre du système des courants;

2°. les dimensions de l'aimant, qui ne sont pas infiniment petites;

3°. un écart angulaire entre le plan des spires et celui du méridien magnétique.

Les deux premières causes d'erreurs sont une conséquence du manque d'homogénéité du champ; nous pouvons donc les discuter ensemble. Etudions à cet effet comment varie le champ magnétique aux environs du centre du système. La méthode employée ressemble à celle que l'on trouve pour des cas pareils chez MASCART [2]).

Soient (fig. 16) AB et CD les plans des deux spires, O le point milieu de la ligne des centres. Posons $AE = a$, et $OE = OF = c$. Supposons que les deux fils soient traversés par des courants de même direction et égaux à une unité CGS. Nous allons chercher la force magné-

---

[1]) En déterminant cette distance au commencement de ces recherches, nous avons compté sur un courant de 70 amp.; dans les circonstances actuelles l'écart est donc un peu moindre que celui de 45°. correspondant à la plus grande sensibilité.

[2]) *Journ. de Ph.* (2) 1 p. 222. (1882).

tique H en un point P, placé à une distance x du plan OY perpendiculaire à l'axe OX, et à une distance y de l'axe OX. Pour raison de symétrie, en tous les points pour lesquels ces coordonnées sont les mêmes, la force magnétique aussi est la même. Comme nous ne considérons que des points très rapprochés de O, nous supposons que x et y sont très petits par rapport à a et c. La direction de H est située dans un plan passant par P et l'axe. Le fait qu'il n'y a pas de composante normale à ce plan se reconnaît immédiatement en prenant l'intégrale linéaire de H suivant un cercle autour de OX. Nous allons décomposer H en deux composantes X et Y suivant OX et OY.

Commençons par développer X et Y suivant les puissances croissantes de y, en négligeant les termes à partir du 3e degré. Pour raison de symétrie X ne contient que des puissances paires, Y des puissances impaires de y. Nous posons donc:

$$X = f + gy^2 \qquad Y = hy$$

où f, g et h sont encore fonctions de x.

Comme X et Y sont les dérivées du potentiel magnétique on a

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$$

d'où

$$g = \frac{1}{2}\frac{\partial h}{\partial x}.$$

Le potentiel magnétique doit satisfaire à l'équation de Laplace; on a donc

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{Y}{y} = 0,$$

de sorte que

$$h = -\frac{1}{2}\frac{\partial f}{\partial x}.$$

En somme:

$$X = f - \frac{1}{4}y^2\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \qquad Y = -\frac{1}{2}y\frac{\partial f}{\partial x}.$$

Pour f, qui représente la force magnétique en des points de l'axe, nous trouvons par des moyens connus:

$$f = 2\pi\, a^2 \left[\left\{ a^2 + (c + x)^2 \right\}^{-3/2} + \left\{ a^2 + (c - x)^2 \right\}^{-3/2} \right].$$

Le premier terme de cette expression, développée suivant les puissances croissantes de x, est

$$p = 4\pi\, a^2 (a^2 + c^2)^{-3/2}.$$

Si nous remarquons que

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{x=0} = \frac{\partial^2 p}{\partial c^2},$$

nous trouvons

$$f = p + \frac{1}{2}\, x^2 \frac{\partial^2 p}{\partial c^2};$$

de sorte que

$$X = p + \frac{1}{2}\, x^2 \frac{\partial^2 p}{\partial c^2} - \frac{1}{4}\, y^2 \frac{\partial^2 p}{\partial c^2} \qquad Y = -\frac{1}{2}\, xy \frac{\partial^2 p}{\partial c^2}.$$

Si nous posons encore

$$q = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial c^2} = 6\pi\, a^2 (a^2 - 4c^2)(a^2 + c^2)^{-3/2},$$

on a

$$X = p + \left(\frac{1}{2}\, y^2 - x^2\right) q \qquad Y = qxy.$$

La composante de H perpendiculaire à l'axe est infiniment petite par rapport à l'autre. Au point O, H est un minimum pour les points placés sur l'axe, et un maximum pour des directions perpendiculaires, dès que q est négatif comme c'est le cas ici.

Afin de voir maintenant quelles sont les fautes que l'on commet par suite des deux premières causes d'erreur, nous allons représenter par $2l$ la longueur de l'aimant, et δ l'angle que son axe fait avec le méridien magnétique, donc aussi avec les plans des deux spires. Si $P\,(x, y)$ est le centre de l'aimant, les pôles sont placés aux points

$$(x + \xi, y + \eta) \quad \text{et} \quad (x - \xi, y - \eta),$$

où

$$\xi = l \sin \delta \quad \text{et} \quad \eta = l \cos \delta.$$

Si les intensités des deux pôles sont $+1$ et -1 $C\,G\,S$, les forces X_1 et Y_1, X_2 et Y_2, auxquelles ils sont soumis sont

$$X_1 = p - \left\{(x+\xi)^2 - \frac{1}{2}(y+\eta)^2\right\} q \qquad Y_1 = (x+\xi)(y+\eta)\, q$$

$$X_2 = p - \left\{(x-\xi)^2 - \frac{1}{2}(y-\eta)^2\right\} q \qquad Y_2 = (x-\xi)(y-\eta)\, q$$

et le moment autour du point 0 devient

$$\begin{aligned} D &= \left[p - \left\{(x+\xi)^2 - \frac{1}{2}(y+\eta)^2\right\} q\right]\eta \\ &\quad + \left[p - \left\{(x-\xi)^2 - \frac{1}{2}(y-\eta)^2\right\} q\right]\eta \\ &\quad - \left[(x+\xi)(y+\eta)\, q + (x-\xi)(y-\eta)\, q\right]\xi \\ &= 2\eta\left[p - \left(x^2 + \xi^2 - \frac{1}{2}y^2 - \eta^2\right) q\right] - 2\xi\,(xy + \xi\eta)\, q \\ &= 2lp\cos\delta\left[1 - \frac{q}{p}\left\{x^2 - \frac{1}{2}y^2 + xy\,tg\,\delta - \frac{1}{2}l^2(1 - 5\sin^2\delta)\right\}\right]. \end{aligned}$$

Dans le cas qui nous occupe $a = 50$, $c = 94{,}75$, donc

$$\frac{q}{p} = -\frac{3}{2}\,\frac{4c^2 - a^2}{(a^2 + c^2)^2} = -0{,}00038.$$

Pour $x = y = 1$ cm. et un écart de 45° nous commettrions donc dans l'évaluation de l'intensité une erreur de 0,057 %.

Pour la longueur $2l$ d'un aimant linéaire équivalent de notre aimant circulaire nous pouvons poser

$$2l = 0{,}80\, d\ ^{1});$$

comme $d = 2{,}2$ cm., $l = 0{,}88$. La correction à apporter par suite des dimensions de l'aimant est donc de 0,02 %, c.-à-d. négligeable.

Examinons maintenant la troisième cause d'erreurs, provenant d'un écart z entre les plans des spires et du méridien magnétique. Un tel écart a pour effet qu'en renversant le courant on n'observe pas les mêmes écarts de l'aiguille aimantée.

Si les écarts de l'aiguille dans les deux sens sont δ et δ', tandis que les intensités dans les deux cas sont I et I', on a, si H est l'intensité horizontale du magnétisme terrestre et G la force magnétique par unité CGS,

---

[1]) Voir Kohlrausch *Wied. Ann.*, 27, p. 22.

$$\frac{IG}{H} = \frac{\sin \delta}{\cos (\delta + z)} \quad \text{et} \quad \frac{I'G}{H} = \frac{\sin \delta'}{\cos (\delta' - z)}.$$

L'erreur ainsi commise est en grande partie corrigée par l'ordre des lectures et la manière dont on en a pris la moyenne. Comme nous le verrons plus loin, en déterminant le facteur de réduction C du galvanomètre, on détermine pour les deux directions du courant le rapport entre l'écart a du galvanomètre et $tg\,\delta$; on trouve ainsi

$$C = \frac{1}{2}\left(\frac{a}{tg\,\delta} + \frac{a'}{tg\,\delta'}\right);$$

ou bien, comme

$$tg\,\delta = \frac{IG}{H}\,\frac{\cos(\delta + z)}{\cos \delta} \qquad tg\,\delta' = \frac{I'G}{H}\,\frac{\cos(\delta' - z)}{\cos \delta'},$$

et que nous pouvons poser $\frac{a}{I} = \frac{a'}{I'}$,

$$C = \frac{Ha}{GI}\left[1 - \frac{1}{2}\,z\,(tg\,\delta - tg\,\delta')\right].$$

La valeur de z s'obtient au moyen du rapport des deux expressions $\frac{a}{tg\,\delta}$ et $\frac{a'}{tg\,\delta'}$; nous avons en effet

$$\frac{a}{a'} \cdot \frac{tg\,\delta'}{tg\,\delta} = \frac{a}{a'} \cdot \frac{I'}{I}\,\frac{\cos(\delta' - z)}{\cos \delta'} \cdot \frac{\cos \delta}{\cos(\delta + z)}$$
$$= 1 + z\,(tg\,\delta' + tg\,\delta).$$

Si nous attribuons entièrement à cette cause d'erreurs la différence entre δ et δ', nous trouvons que z n'a pas toujours la même valeur. Prenons comme exemple.

$$1 + z\,(tg\,\delta' + tg\,\delta) = 1{,}01,$$

ce qui est une valeur très grande et qui n'est que très rarement atteinte, on a $z = 0{,}005$. Comme I et I' diffèrent très peu nous avons tout au plus $tg\,\delta' - tg\,\delta = 0{,}01$, de sorte que l'erreur commise sur C n'atteint que $0{,}025\%$ et est donc négligeable.

La comparaison de la boussole et du galvanomètre s'opérait par des lectures simultanées des deux instruments, traversés par un même courant de 60 amp. La boussole n'étant pas apériodique le courant devait

être constant; c'est pourquoi ce courant venait d'une batterie d'accumulateurs. Durant ces expériences les bobines étaient mises hors du circuit. On prenait toujours quatre lectures simultanées; le courant était changé de sens après la première et la troisième. Le point zéro de la boussole était déterminé au commencement et à la fin de ces lectures; celui du galvanomètre, dont la lecture est faite par un aide, après chaque lecture. Au commencement et à la fin des quatre lectures on observait les thermomètres du shunt et du galvanomètre. Pour montrer comment de cette série d'observations on déduisait la facteur de réduction je donnerai l'exemple suivant. Ici les deux premières colonnes donnent les quatre lectures du boussole avec leur zéro, les deux suivantes les lectures simultanées du galvanomètre avec les zéros. Enfin on trouve les déviations δ et a de la boussole et du galvanomètre, ainsi que $C = a/tg\,\delta$ dont la moyenne est prise pour le facteur cherché.

15 déc. 1894.

boussole		galvanomètre		déviation		facteur
zéro	lecture	lecture	zéro	boussole	galv.	$C = a/tg\,\delta$
233°6′				δ	a	
	194°43′	— 220,0	+ 20,0	38°23′	240,0	303,0
	271°21′	— 219,5	+ 20,0	38°15′	239,5	303,8
	271°19′	— 219,0	+ 20,0	38°12′	239,0	303,7
	194°48′	— 219,0	+ 20,0	38°19′	239,0	302,5
233°7′					moyenne	303,2

Ce facteur de réduction dépend des températures du shunt et du galvanomètre. Admettons qu'il en dépende d'une façon linéaire; nous pouvons poser alors

$$C = C_o + at_s + bt_g$$

t_s et t_g étant les deux températures dont il vient d'être question.

Le coefficient a peut être calculé d'une manière très simple. Si w est la résistance dans le shunt, et W celle du galvanomètre, C est proportionnel à $\frac{w}{W}$. Si maintenant t_s, qui est une température ordinaire, s'élève de 1°, la résistance du cuivre w augmente de 0,004 w à peu près,

et C augmente de $0{,}004\,C$; d'où $a = 0{,}004\,C = 1{,}2$ puisque $C = 300$ environ. Quant à l'influence de la température t_g, elle dépend d'une façon moins simple de la variation de résistance du fil du galvanomètre et du retard de sa température sur celle de l'enceinte, de la variation d'intensité de l'aimant permanent, du coefficient de température du module d'élasticité du fil de suspension, et de diverses autres causes. Voilà pourquoi le coefficient b a été déduit d'un grand nombre d'observations, ordinairement de toutes les déterminations faites au cours des mesures pour un même gaz, par l'application de la méthode des moindres carrés.

Il est négatif et dans le plupart des cas un peu supérieur à 1. Seule la variation de résistance fournirait une valeur négative supérieure à 1,2, tout comme tantôt, et ce chiffre devrait encore être renforcé à cause de l'affaiblissement du magnétisme permanent par élévation de température. Les autres causes dont il a été question doivent donc avoir eu aussi une influence notable.

Pendant l'observation des rotations on a toujours fait la lecture des deux températures et on en a tenu compte dans le calcul de C. Afin d'empêcher de rapides variations de température, le galvanomètre était empaqueté dans de l'ouate.

L'observation a prouvé que l'on pouvait sans erreur notable poser les écarts du galvanomètre proportionnels à l'intensité du courant. C'est ainsi qu'une expérience faite en décembre 1894 donnait

pour 60 amp.	$C = 307{,}8$
„ 30 „	$C = 307{,}3$,

et une autre en avril 1895

pour 60 amp.	$C = 303{,}8$
„ 23 „	$C = 302{,}6$.

Si l'on tient compte de ce que l'intensité du courant pendant les expériences définitives était toujours voisine de 60 amp., la variation de C avec l'intensité du courant est négligeable.

Pour avoir les intensités en valeur absolue il nous faut encore le facteur de réduction de la boussole des tangentes. Je remarquai bien vite qu'il n'était pas facile de déduire ce facteur des dimensions de l'instrument avec la précision désirable. J'ai donc préféré avoir recours au voltamètre à cuivre.

Ce voltamètre se composait d'un vase en terre cuite où étaient suspendues deux plaques de cuivre de même surface: 16×20 cm.^{2}, plongées dans une solution de sulfate de cuivre d'une densité de 1,16 et où entrait une quantité d'acide sulfurique que l'orange de méthyle ne décelait pas encore [1]). Ces plaques étaient munies de deux pièces recourbées au moyen desquelles elles pouvaient rester suspendues aux bords du vase. Un fil de cuivre y était soudé pour conduire le courant; les pièces de suspension et le fil étaient couverts d'un vernis noir. Ces plaques étaient bien polies, bien frottées avec un linge sec, puis introduites dans le vase qui était rempli de liquide au point que les plaques étaient entièrement submergées. Au fond du vase un morceau d'ébonite empêchait le contact des deux plaques.

Après avoir relié le voltamètre à la boussole des tangentes on lance dans le circuit un courant de 11 amp. venant d'une batterie d'accumulateurs; pendant les cinq minutes qu'on laisse circuler ce courant on peut régler son intensité. On enlève ensuite l'électrode négative, on la lave et la sèche soigneusement, enfin on la pèse. Quand le précipité a bien la couleur caractéristique sans taches ni autres irrégularités, on introduit de nouveau la plaque dans la solution et on ferme immédiatement le circuit. Après environ $7\,^1/_2$ minutes on l'ouvre pour renverser le courant dans la boussole et on le referme de nouveau; cette opération se répète encore une fois 15 minutes plus tard. Après avoir attendu encore $7\,^1/_2$ minutes on ouvre définitivement le courant, on enlève la plaque négative pour la laver et la sécher comme la première fois, et la peser ensuite. On mesure en secondes les temps d'ouverture et de fermeture du circuit; pendant la traversée du courant on note toutes les minutes la déviation de la boussole. La lecture moyenne de la boussole, calculée si c'est nécessaire au moyen d'une représentation graphique, combinée avec le poids de cuivre précipité dans l'unité de temps, donne le facteur de réduction σ de la boussole en mesure absolue. Comme constante du voltamètre à cuivre nous avons pris 3,284 *mg*. Une série de quatre comparaisons avant, pendant et après les observations donnèrent comme moyenne $\sigma = 7{,}067$ avec une erreur probable de 0,005. Vu cette erreur on peut négliger les variations de l'intensité horizontale du magnétisme terrestre.

---

[1]) Voir Vanni, *Wied. Ann.* 44, p. 218 (1891).

On a donc comme relation entre l'écart a du galvanomètre et l'intensité du courant I en mesure absolue

$$I = \sigma \frac{a}{C} = 7{,}067 \frac{a}{C}.$$

La fig. 4 montre la disposition des courants. X est une petite planche où sont fixées les extrémités des câbles à l'entrée de la salle d'expérimentation. Le courant d'alimentation de la lampe à arc (voir plus loin) entre dans la salle par 3, passe par la résistance réglable α et l'ampèremètre β, traverse la lampe à arc γ et revient par 4. Une mince ligne se dirigeant directement de 3 vers la lampe fait fonctionner le régulateur. Le courant, de 30 amp., est fourni par une batterie d'accumulateurs de 31 éléments.

Le courant pour les bobines, d'une intensité de 60 amp. en général, est fourni par une machine dynamo de 70 volts. Le courant entre par 1 dans la salle, traverse le shunt T (voir plus haut) et passe de là dans le commutateur Z. Dans la position pointillée le courant revient par 2 sans traverser les bobines. C'est cette position qui a été utilisée pour la comparaison du galvanomètre et de la boussole des tangentes. Dans la position représentée en trait plein le commutateur ε définit la direction du courant. Dans la position pointillée de ce dernier, le courant passe dans la résistance de lestage Y à peu près aussi grande que la résistance des bobines et revient encore en 2 sans traverser les bobines. Dans la position indiquée en trait plein, le courant se dirige au contraire vers le commutateur δ, de là vers de bobines, revient vers δ et retourne par ε vers 2. Le renversement du commutateur ε permet donc à l'expérimentateur de lancer le courant dans les bobines pendant le temps nécessaire à un pointé avec une lecture du galvanomètre, et le courant de la dynamo reste presque constamment fermé. Au moyen du commutateur δ le courant peut être renversé dans les bobines.

VII. Accessoires optiques.

Comme source lumineuse a été employée le plus souvent une lampe à arc de 30 amp. à charbons horizontaux. Elle est placée dans une cage en fer, avec ouvertures pour le réglage et l'observation de l'arc, et l'éta-

blissement du collimateur. Cette cage est placée à son tour sur une planche avec trois vis calantes. Le collimateur entre dans la cage avec l'extrémité portant la fente, à une distance de 10 à 12 cm. des charbons.

La fente est directement éclairée, sans interposition de lentille. Une lentille serait ici sans utilité, car la source lumineuse a une étendue suffisante pour éclairer complètement l'ouverture du petit porte-nicol. La seule modification introduite dans ce cas par l'interposition d'une lentille serait le déplacement apparent de la source lumineuse, et l'on sait que ce déplacement est sans influence sur l'intensité absolue.

Lorsque le temps le permettait nous avons eu recours à la lumière solaire. Dans ce cas le faisceau qui sortait du collimateur n'étant pas suffisamment large, il fallait se servir d'une lentille placée en arrière de la lampe, dont les charbons étaient écartés.

Le collimateur, long de 49 cm., était placé sur une table à pivot et reposait dans une double glissière; des vis calantes permettaient des déplacements en toute direction. Cette disposition était très avantageuse pour bien diriger le faisceau parallèle à travers le long tube d'observation.

Au moyen de petites plaques de laiton la dimension de la fente était réduite à 2 à 3 mm. afin d'écarter les rayons très obliques, dont la réflexion dans le tube est gênante. La largeur est réglée sur la source employée, et sur d'autres circonstances.

Les nicols sont du type Steeg & Reuter à faces terminales perpendiculaires à l'axe. Ils sont montés dans des tubes en laiton. Une couple d'écrans d'une ouverture de 14 mm. servent de diaphragme au grand nicol. Pour le petit nicol c'est la plaque de fermeture du porte-nicol qui fait office de diaphragme.

Avant la fermeture des deux pièces porte-nicols, les nicols devaient être orientés. Après avoir tourné le petit nicol jusqu'à ce que sa section principale fasse un angle de 45° avec le plan horizontal on dirige les deux nicols au moyen d'une lunette à oculaire de Gauss et en agissant sur les vis de réglage de l'anneau *b* de telle façon que leurs faces terminales soient perpendiculaires à l'axe du tube d'observation. On ferme ensuite le petit porte-nicol, et on installe le collimateur de telle façon que le faisceau lumineux traverse bien le tube d'observation. Enfin par rotation du grand nicol on éteint la lumière, et au moyen d'une lunette (soit au moyen de la lunette spectroscopique, après avoir éloigné le prisme, soit au moyen d'une autre lunette recevant les rayons réfléchis par un petit miroir placé en avant du prisme)

on observe la bande noire qui dans cette position traverse le champ. Dans les deux positions d'extinction, distantes de 180°, la bande est verticale dans un des cas, horizontale dans l'autre. Dans la première de ces deux positions, et au moyen d'une tige qui peut être reliée au nicol, la bande a été amenée au milieu du champ, après quoi on éloigne la tige et l'on ferme aussi le second porte-nicol.

Après l'installation du miroir *M* (fig. 4) et le remplissage l'appareil était prêt pour les observations.

L'appareil pour l'analyse spectrale de la lumière derrière le tube se compose du cercle d'un spectromètre de MEIJERSTEIN, de 34 cm. de diamètre divisé en 0°,1, et sur lequel est placé un prisme de STEINHEIL (*P*, fig. 4) de 60°, donnant un spectre visible d'environ 4°. La lunette appartenant à cet instrument a été remplacée par une autre, d'un grossissement moindre, fixée sur le bras mobile (*Q*, fig. 4). Spécialement pour les observations dans les parties peu intenses du spectre on a introduit dans l'oculaire un écran noir muni d'une fente, pour cacher les parties du spectre autres que celles qu'il s'agit d'observer.

L'image directe et blanche de la fente du collimateur, en forme de rectangle vertical, peut s'observer à l'aide d'un petit miroir placé derrière le tube, qui dirige les rayons vers une lunette visant à l'infini. Lorsque le tube est rempli d'un gaz sous haute pression, on peut se servir de cette image pour juger de l'état du gaz. Si le gaz est parfaitement en repos et la température partout la même, l'image est parfaitement calme. Mais du moment qu'il y a de faibles différences de température, l'image est mobile et déformée; il est donc facile de s'assurer, après le remplissage, si le gaz a atteint un état d'équilibre satisfaisant pour passer aux observations.

VIII. DÉTERMINATION DES LONGEURS D'ONDES.

Le spectre du prisme de STEINHEIL a été calibré par des pointages sur quelques raies de FRAUNHOFER. Les moyennes des résultats sont comme suit

raie	λ	division du cercle
A	760	248°38
a	719	248°52
B	687	248°68
C	656	248°84⁵
D	589	249°29
—	533	249°83
E	527	249°90
b	517	250°02
F	486	250°44
—	453	251°00⁵
G	431	251°53
H_1	397	252°49
H_2	393	252°61⁵

Ces données ont été réunies dans un tracé graphique, permettant de déterminer la longueur d'onde correspondant à une division quelconque. On voit qu'à un déplacement de la lunette de 0°,01 correspond 3 $\mu\mu$ environ dans le rouge, et $^1/_3$ $\mu\mu$ seulement dans le violet. Cette courbe a été reproduite à échelle très réduite fig. 17.

Par suite des faibles variations dans la direction du faisceau et des déplacements correspondants du spectre il était nécessaire, pendant les observations, de contrôler de temps en temps la position du spectre, ce qui pour le spectre solaire s'effectuait en opérant sur quelques raies, pour le spectre de la lampe à arc en visant quelques lignes brillantes.

Dans les expériences faites avec l'oxygène on pouvait aussi se servir des bandes d'absorption, dont les longueurs d'onde ont été déterminées par MM. Liveing et Dewar [1]) et dont nous avons également déterminé la position par rapport aux raies de Fraunhofer. Ces dernières observations étaient rendues nécessaires par le fait que des observations de MM. Liveing et Dewar on ne peut pas déduire avec certitude la longueur d'onde qui correspond au centre des bandes dans la cas actuel. Comme la modification de la dispersion par suite des faibles déplacements en question était insensible, il était permis dans tous les cas de se servir du tracé graphique en appliquant une correction constante aux abcisses. Autant que possible nous avons visé des points du spectre dont la longueur d'onde était connue.

[1]) *Phil. Mag.* (5) 26 p. 286 (1888).

Citons comme exemple l'observation VII du 10 décembre, faite avec l'oxygène (voir page 324).

On a visé successivement les centres des bandes d'absorption avant et après les mesures des rotations, comme il sera expliqué plus tard:

	bande rouge.	jaune.
avant	248,67	249,07
après	248,66	249,06
moyenne	$248,66^5$	$249,06^5$

On avait constaté d'avance que les centres de ces bandes avaient les longueurs d'onde

$$\lambda = 632\ \mu\mu \qquad\qquad 577\ \mu\mu,$$

ce qui correspond dans le tracé graphique aux abscisses

$$248,98 \qquad\qquad 249,38.$$

Ainsi les différences entre ces abscisses et les lectures de la lunette sont

$$0,31^5 \qquad\qquad 0,31^5.$$

Pendant les mesures des rotations la lunette marquait 248,86.

L'abscisse correspondante du tracé graphique est donc $249,17^5$, ce qui nous donne la longueur d'onde $\lambda = 604\ \mu\mu$.

DEUXIÈME PARTIE.

Mesures.

I. Introduction.

Dès qu'après le remplissage de l'appareil avec le gaz à étudier, l'équilibre est suffisamment établi, et la circulation d'eau a rendu la température constante partout, on peut procéder aux mesures. La première chose à faire est de comparer la boussole et le galvanomètre. A cause de l'échauffement des bobines et de la résistance de lestage la température de la salle d'expérimentation va en s'élevant de plus en plus; voilà pourquoi cette comparaison a toujours été faite au commencement et à la fin des expériences, afin d'obtenir des valeurs de C pour les températures la plus basse et la plus élevée du galvanomètre.

Par un déplacement de la lampe et du collimateur le faisceau est bien dirigé dans le tube. Puis la lunette est pointée sur un ou plusieurs point fixes dans le spectre, et enfin sur le point où l'on se propose de faire un observation. On fait chaque fois la lecture de la division du cercle marquée par la lunette.

Les lectures et installations sont alors faites dans l'ordre suivant:

1. Lecture du manomètre.
2. „ des deux thermomètres du tube.
3. „ du thermomètre du galvanomètre.
4. „ „ „ „ shunt.
5. Mise au point préliminaire des nicols, fermeture du courant et mise au point exacte sur la bande noire.
6. Lecture du galvanomètre.
7. Ouverture du courant, et lecture du point zéro du galvanomètre.
8. Lecture à la lunette visant l'échelle graduée.
9. „ du niveau: deux extrémités de la bulle.
10. Renversement du commutateur.

11—15. Reprise de 5—9.
16—20. „ „ 5—9.
21. Renversement du commutateur.
22—26. Reprise de 5—9.
27—29. „ „ 2—4.
30. „ „ 1.

On vérifie ensuite la direction du rayon lumineux, que l'on rectifie si c'est nécessaire, et on passe à une nouvelle série d'observations sur une autre longueur d'onde. Les lectures 1—4 ne doivent plus être reprises si les observations se succèdent immédiatement.

On obtient de cette façon chaque fois quatre séries symétriques de lectures relatives à deux directions de courant.

On a opéré sur les gaz suivants:

1. Oxygène.
2. Azote.
3. Mélanges d'oxygène et d'azote (air et autres).
4. Hydrogène.
5. Acide carbonique.
6. Protoxyde d'azote.

En outre on a fait quelques déterminations avec l'eau, spécialement dans le but de comparer les résultats obtenus avec ceux d'autres observateurs, afin de pouvoir contrôler la précision de la méthode.

II. Oxygène.

Nous avons commencé par faire usage de l'oxygène du commerce contenu dans des cylindres en acier. Mais nous avons bientôt reconnu que ce gaz est parfois très impur; ainsi nous avons eu un cylindre qui ne contenait que 88 % d'oxygène pur (voir plus tard le mélange à 87,8 % d'oxygène).

Nous avons donc été obligé de préparer notre oxygène nous même, par électrolyse d'acide sulfurique dilué, de la façon suivante. Dans un vase en terre cuite *a* (fig. 18) nous avons placé sur un trépied en verre *f* un verre *b* d'un élément de Bunsen, renversé pour recueillir l'oxygène. Comme électrode négative nous avons pris un large anneau de plomb *c* suspendu autour du bord du vase auquel un court fil de cuivre *d* est

fixé en un point que l'acide ne peut atteindre; l'électrode positive est un anneau de plomb *e* plus étroit, portant un long fil de cuivre *g*, protégé contre l'acide au moyen d'un tube en caoutchouc. Ce second anneau est placé sous la cloche *b* et maintenu en place par le fil de cuivre; ce dernier est relié au grand anneau d'un appareil suivant. Dans la partie supérieure de la cloche *b* débouche un petit tube *h* qui sert à l'écoulement du gaz dégagé. L'appareil est rempli d'eau distillée purgée d'air par ébullition, à laquelle on a ajouté de l'acide sulfurique chimiquement pur. L'air est enlevé de la cloche par le petit tube.

On a disposé dix de ces appareils en deux séries de cinq. Dans chaque série est placé un ampèremètre, et l'une d'elles contient une boîte à résistances, servant à égaliser les deux courants; cette résistance était surtout nécessaire quand un des appareils devait être enlevé. De fréquentes réparations étaient rendues nécessaires à cause de l'attaque par l'acide du point de contact des deux métaux, et à cause de l'oxydation du plomb. Le circuit principal contenait en outre un commutateur. Le courant était ordinairement de 25 ampères. Au commencement du dégagement on vidait la cloche jusqu'à n'y plus laisser qu'une bulle de gaz, puis on laissait passer le courant et de temps en temps on vidait de nouveau. Les autres parties du dispositif employé et les appareils de purification sont représentés fig. 19. Les tubes *b* sortant des appareils communiquent par dix flacons laveurs, dont un seul est représenté dans la figure, avec la grande conduite *k*. Les flacons laveurs contiennent des solutions de *KI* et *KOH* pour absorber l'ozone qui attaque violemment le caoutchouc. De petites pinces permettent de fermer ces flacons. La grande conduite mène le gaz vers une bonbonne *h* faisant office de réservoir, et également remplie d'eau distillée et bouillie. Cette eau peut être transvasée dans une seconde bonbonne *c* sous l'action d'une petite trompe reliée à *l*, qui maintient une faible pression dans la conduite. Si donc l'on veut enlever l'oxygène d'un des appareils il suffit d'ouvrir la pince qui le ferme. Un manomètre à mercure *d* a pour but d'empêcher que la pression ne devienne trop basse.

La grande conduite présente plusieurs ramifications. Un premier embranchement *e* va vers un robinet pour haute pression par où du gaz venant d'un cylindre accessoire peut être introduit dans la conduite. Une seconde branche *g*, munie d'un robinet porte un manomètre, constitué par un tube en verre recourbé contenant de l'eau rougie. Puis il y a encore un branche *f*, fermée par une robinet en verre, par où le gaz,

traversant une série de flacons contenant une solution de *KI*, de l'acide sulfurique et du mercure, passe dans un tube en plomb et de là dans un compresseur de Cailletet modifié [1]) où il est comprimé dans un cylindre.

L'usage du cylindre accessoire est en rapport avec le fonctionnement de ce compresseur. Quand la compression est achevée, il reste encore à peu près un demi litre de gaz comprimé dans le réservoir de la pompe. On laisse échapper ce gaz dans le cylindre accessoire qui, relié ensuite à la grande conduite, fait revenir le gaz dans la bonbonne. Par cette manière d'opérer il est inutile de faire revenir ce gaz par les conduites ordinaires.

Le gaz a été analysé au moyen d'une pipette de HEMPEL [2]) avec toile de cuivre et une solution de bicarbonate d'ammoniaque. Le gaz ainsi obtenu atteignait un degré de pureté de 98 à 99 %, parfois plus élevé encore, mais alors la pipette ne permettait plus d'en faire une détermination exacte.

Les observations définitives avec l'oxygène pur ont été faites en quatre jours. Dans le tableau suivant je donnerai comme exemple la liste complète de toutes les lectures faites en une journée, à l'exception de celles qui ont servi à la comparaison de la boussole des tangentes et du galvanomètre.

---

[1]) Voir KAMERLINGH ONNES. *Zittingsversl. der Kon. Akad. v. Wet.* 1894/95, p. 167. *Comm. Phys. Lab.* Leiden, n° 14, p. 7.

[2]) HEMPEL. Gasanalytische Methoden, p. 124.

Oxygène. 10 déc. 1894.

Lumière électrique.

	Galvanomètre Courant.	Galvanomètre Zéro.	Nicol.	Niveau (deux extrémités.)		Manomètre.	Thermomètres. Gaz.	Thermomètres. Shunt.	Thermomètres. Galv.	Longueur d'onde.	Lecture du spectromètre.	
	−	+	cm.			kg.						
I	244,5	21,2	20,19	−22,8	[−0,6][1]	94,3	7,3	7,3	7,0	8,5	pointé sur la bande jaune.	
	247,0	21,2	48,18	[− 0,8]	+22,0							
	245,0	21,0	47,98	[− 0,8]	+22,0							
	243,0	21,0	20,09	−19,6	+ 2,2							
						94,3	7,4	7,4	7,1	8,6		
II	241,6	21,0	11,83	−28,4	− 5,4						pointé sur une ligne claire violette.	
	229,0	21,0	54,95	+ 4,5	+27,1							
	232,6	21,0	55,37	+ 4,6	+27,4							
	236,0	21,0	12,38	−27,7	− 4,9							
						94,2	7,4	7,4	7,1	8,9		Pointag difficile.
III	222,5	21,0	14,74	−26,4	− 3,8						ligne claire violette.	251,55
	229,5	21,0	53,64	+ 2,5	+25,1						bande bleue d'absorption.	250,33
	227,0	21,0	53,55	+ 2,6	+25,2						lecture pendant l'observation.	251,12
	221,0	21,0	14,77	−24,8	− 2,0						ligne claire violette.	251,55
											bande bleue d'absorption.	250,34
						94,2	7,4	7,4	7,1	9,2		
IV	224,0	21,0	15,71	−24,4	− 1,8						lecture pendant l'observation.	250,73
	219,5	21,0	51,77	+ 1,7	+24,1						bande bleue	250,34
	220,0	21,0	51,79	+ 1,9	+24,3						ligne claire violette.	251,55
	219,0	21,0	16,05	−24,9	− 2,3							
						94,2	7,5	7,5	7,1	9,6		
V	218,7	21,0	23,24	−21,3	+ 0,3						bande rouge.	248,71
	210,0	21,0	43,95	− 2,9	+18,7						lecture pendant l'observation.	248,52
	253,8	21,0	45,77	− 2,0	+19,2						bande rouge.	248,70
	274,5	21,0	20,81	−20,0	+ 1,6							
						94,1	7,4	7,6	7,2	10,0		
						91,5	7,3	7,3	6,9	7,8		
VI	316,0	21,4	49,22	[− 0,6]	+22,4						pointé sur la bande rouge.	
	308,0	21,2	19,28	−20,8	+ 1,4							
	306,5	21,1	19,40	−20,6	+ 1,4							
	306,4	21,1	48,87	[− 0,6]	+22,2							
						91,5	7,3	7,4	7,1	7,7		Corriger la direction du rayon lumineux.
VII	253,0	21,2	47,48	[− 0,8]	+21,8						bande rouge.	248,67
	251,0	21,1	21,36	−17,9	+ 3,9						» jaune.	249,07
	249,0	21,1	21,40	−18,0	+ 3,8						lecture pendant l'observation.	248,86
	251,6	21,0	47,25	− 0,6	+21,0						bande jaune.	249,06
											» rouge.	248,66

[1]) Les zéros des divisions du niveau des côtés positifs et négatifs sont séparés l'un de l'autre par un espace correspondant à une division. Si une des extrémités de la bulle d'air se trouve en cet endroit, la lecture sera notée entre crochets. Ainsi [0,6] signifie 0,6 divisions au-dessous de +0,0.

	Galvanomètre. Courant.	Galvanomètre. Zéro.	Nicol.	Niveau (deux extrémités.)		Manomètre.	Thermomètres. Gaz.	Thermomètres.	Thermomètres. Shunt.	Thermomètres. Galv.	Longueur d'onde.	Lecture du spectromètre.	
	−	+	cm.			kg.							
						91,4	7,4	7,5	7,2	8,3			
VIII	250,0	21,2	48,98	[− 0,6]	+22,0						bande jaune.	249,07	
	241,0	21,3	19,81	−20,0	+ 1,6						» bleue.	250,28	
	235,0	21,1	20,24	−19,9	+ 1,7						pendant l'observation.		
	239,5	21,3	48,33	− 0,0	+21,4						bande jaune.	249,34	
											» bleue.	249,06	
												250,28	
						91,4	7,4	7,5	7,2	8,7			
IX	231,0	21,2	49,41	[− 0,3]	+22,1						pendant l'observation.		
	235,0	21,0	18,55	−23,0	− 0,4							249,84	
	234,3	21,0	18,47	−22,9	− 0,3						bande jaune.	249,07	
	233,0	21,1	49,55	+ 0,1	+22,3						» bleue.	250,28	
						91,3	7,4	7,6	7,2	9,0			Corriger la direction du rayon.
X	238,0	21,0	51,16	+ 1,0	+23,2						pointé sur la bande bleue.		
	232,5	21,0	17,13	−24,9	− 2,5								
	236,5	21,0	16,81	−25,1	− 2,9								
	233,0	21,0	51,01	+ 1,5	+23,9								Corriger le rayon. Accélérer la circulation d'eau.
						91,3	7,4	7,7	7,2	9,7			
XI	228,5	21,0	54,31	+ 3,3	+25,5						pointé sur une ligne claire violette.		
	229,0	21,2	13,75	−25,7	− 3,3								
	234,5	21,4	13,17	−26,0	− 3,8								
	233,0	21,3	54,40	+ 3,9	+26,1								
						91,2	7,4	7,5	7,2	10,0			

$A = 157,0$.
Analyse : impuretés 1,2 % / 1,4 % } moyenne 1,3 %.

Le calcul de ces expériences s'effectue de la façon suivante :

A. En apportant une correction aux lectures de l'échelle graduée nous pouvons faire en sorte que la différence entre une lecture et le zéro, c'est à dire la graduation correspondant à la normale abaissée du miroir sur l'échelle, soit proportionnelle à l'angle de rotation de la normale au miroir, compté à partir de cette position d'origine. Les nombres ainsi corrigés représentent ces angles mesurés comme arcs de rayon $2A$ cm. Pour apporter cette correction nous devons connaître la distance A, et le zéro qui était ici 37,50 cm.; on la calcule à l'aide des tableaux de Czermak [1]).

Le tableau suivant donne sous A les lectures corrigées. La différence entre deux nombres consécutifs nous donne l'angle de rotation correspondant, mesuré comme nous venons de le dire. On y trouve en outre :

[1]) Reductionstabellen zur Gauss-Poggendorffschen Spiegelablesung, p. 6.

B. Une colonne donnant les points milieux de la bulle du niveau, déduits des lectures.

C. Des tableaux déduits de la comparaison du niveau et des lectures de l'échelle graduée, combinée avec le calibrage du niveau. Ils donnent pour chaque division l'angle de rotation compris entre la position considérée et un point fixe situé bien loin dans la partie négative du niveau. Cet angle est exprimé comme arc de rayon $2A$ cm., donc le même que pour les lectures de l'échelle graduée. La colonne *C* contient ces arcs, déduits de la colonne *B*, d'après les tableaux.

D. Une augmentation des nombres relatifs au niveau et à l'échelle graduée correspond à des rotations dans le même sens. L'augmentation de l'angle de rotation entre deux observations successives s'obtiendrait donc en diminuant la différence des deux nombres sous *A*, de la différence des deux nombres sous *C*. On arrive au même résultat en prenant la différence entre les nombres *A* et *C*, et soustrayant plus tard l'une de ces différences de l'autre. La colonne *D* donne les différences entre *A* et *C*; différences que nous représenterons par k.

E. Cette colonne donne les écarts a du galvanomètre, c'est-à-dire la différence entre les lectures et le point zéro.

F. Soit k_0 une lecture (avec les corrections sous *A* et celle du niveau), faite sans courant et soient k_1 k_2 deux lectures avec des courants de directions contraires, mesurés par a_1 et a_2.

On a alors

$$k_1 - k_0 = La_1$$
$$k_0 - k_2 = La_2$$

où L est une constante, proportionnelle à la constante de rotation, que nous nous proposons de déterminer, pour la longueur d'onde considérée, et sous la pression et à la température du gaz. On déduit de là

$$L = \frac{k_1 - k_2}{a_1 + a_2}.$$

Dans la colonne *F* nous avons donc calculé la différence entre le premier et le second, ainsi qu'entre le troisième et le quatrième des nombres placés sous *D*.

G. Cette colonne contient la somme du premier et du second, ainsi que du troisième et du quatrième des nombres placés sous *E*.

H. Ici sont placés les quotients obtenus en divisant les nombres placés sous *F* par ceux placés sous *G*. Les deux quotients correspondant à un même système de quatre observations devraient être égaux. Nous avons donc ici un bon indice pour juger de la précision des observations. Chaque fois que les deux nombres présentaient une différence supérieure à 2% nous les avons rejetés. Pour des différences moindres nous avons pris la moyenne, et cette moyenne nous l'avons considérée dans la suite comme incertaine dans les cas où la différence était supérieure à 1%.

On voit d'après ce qui précède que la connaissance du point zéro k_0 n'est pas nécessaire.

Calcul. Oxygène 10 déc. 1894.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
I.	20,26	— 11,2	0,19	20,07	265,7	27,14	533,9	0,05084
	48,16	+ 10,6	0,95	47,21	268,2			
	47,96	+ 10,6	0,95	47,01	266,0	27,10	530,0	5113
	20,16	— 8,2	0,25	19,91	264,0			0,05098
II.	12,06	— 16,9	0,06	12,00	262,6	41,72	512,6	0,08138
	54,88	+ 15,8	1,16	53,72	250,0			
	55,29	+ 16,0	1,17	54,12	253,6	41,60	510,6	8147
	12,59	— 16,3	0,07	12,52	257,0			0,08142
III.	14,90	— 15,1	0,10	14,80	243,5	37,70	494,0	0,07632
	53,58	+ 13,8	1,08	52,50	250,5			
	53,49	+ 13,9	1,09	52,40	248,0	37,60	490,0	7673
	14,93	— 13,4	0,13	14,80	242,0			0,07652
IV.	15,85	— 13,1	0,14	15,71	245,0	34,97	485,5	0,07205
	51,73	+ 12,9	1,05	50,68	240,5			
	51,75	+ 13,1	1,06	50,69	241,0	34,65	481,0	7205
	16,18	— 13,1	0,14	16,04	240,0			0,07205
V.	23,28	— 10,0	0,21	23,07	239,7	20,08	470,7	0,04267
	43,95	+ 7,4	0,80	43,15	231,0			
	45,76	+ 8,1	0,84	44,92	274,8	24,29	570,3	4259
	20,87	— 8,7	0,24	20,63	295,5			0,04263
VI.	49,20	+ 10,9	0,96	48,24	337,4	29,11	666,6	0,04366
	19,36	— 9,2	0,23	19,13	329,2			
	19,48	— 9,1	0,23	19,25	327,6	28,65	655,1	4373
	48,85	+ 10,8	0,95	47,90	327,5			0,04369

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
VII.	47,47	+ 10,5	0,94	46,53	274,2	25,40	546,3	0,04649
	21,42	— 6,5	0,29	21,13	272,1			
	21,46	— 6,6	0,29	21,17	270,1	25,16	542,7	4636
	47,24	+ 9,7	0,91	46,33	272,6			
								0,04642
VIII.	48,96	+ 10,7	0,95	48,01	271,2	28,36	533,5	0,05316
	19,89	— 8,7	0,24	19,65	262,3			
	20,31	— 8,6	0,24	20,07	256,1	27,31	516,9	5284
	48,31	+ 10,2	0,93	47,38	260,8			
								0,05300
IX.	49,39	+ 10,9	0,96	48,43	252,2	29,97	508,2	0,05895
	18,64	— 11,7	0,18	18,46	256,0			
	18,56	— 11,6	0,18	18,38	255,3	30,18	509,4	5924
	49,53	+ 11,2	0,97	48,56	254,1			
								0,05909
X.	51,12	+ 12,1	1,02	50,10	259,0	32,99	512,5	0,06437
	17,24	— 13,7	0,13	17,11	253,5			
	16,93	— 14,0	0,12	16,81	257,5	33,13	511,5	6477
	50,98	+ 12,7	1,04	49,94	254,0			
								0,06457
XI.	54,25	+ 14,4	1,10	53,15	249,5	39,33	499,7	0,07870
	13,93	— 14,5	0,11	13,82	250,2			
	13,36	— 14,9	0,10	13,26	255,9	39,95	510,2	7828
	54,33	+ 15,0	1,12	53,21	254,3			
								0,07849

Pour les calculs ultérieurs il est procédé comme suit. Soit R la constante de rotation du gaz, c'est-à-dire la rotation exprimée en minutes, correspondant à la longueur d'onde λ, pour une différence de potentiel magnétique 1 CGS et une densité d_0 du gaz. Si nous supposons la rotation proportionnelle à la densité et l'exprimons en arcs de rayon $2\,A$, nous trouvons pour rotation due à une différence de potentiel magnétique P

$$\varsigma = P\,\frac{d}{d_0}\,\frac{2\,A\pi}{180 \times 60}\,R.$$

Dans notre cas (voir page 304)

$$P = \Phi\, I$$

et (voir page 315)

$$I = \sigma\,\frac{a}{C}$$

où

$$\Phi = 45630 \quad \text{et} \quad \sigma = 7{,}067\,;$$

de sorte que

$$\varsigma = \frac{1}{K}\frac{a}{C}\frac{d}{d_0}R$$

où

$$K = \frac{180 \times 60}{2\pi\Phi\sigma} = 0{,}005330.$$

De là résulte la signification de la grandeur L introduite plus haut

$$L = \frac{\varsigma}{a} = \frac{1}{K}\frac{A}{C}\frac{d}{d_0}R;$$

et pour trouver R nous voyons qu'il nous faut calculer

$$R = K\frac{C}{A}\frac{d_0}{d}L.$$

Pour le calcul de C voir page 312. Les comparaisons effectuées pendant les observations avec l'oxygène ont fourni

$$C = 305{,}5 + 1{,}20\,(t_s - 7{,}0) - 1{,}01\,(t_g - 10{,}0).$$

Pour le calcul des densités les écarts des lois de Boyle et Gay-Lussac donnent quelques petites corrections. Pour les trouver nous allons suivre la méthode que voici. Cherchons d'abord quelle serait la pression si, la densité restant la même, la température devenait t_0. En représentant par $\varkappa$ le coëfficient de pression dans les circonstances considérées, on a

$$p_{t_0} = p\,\frac{1 + \varkappa t_0}{1 + \varkappa t}$$

ou bien, comme les variations de température sont faibles,

$$p_{t_0} = \frac{p}{1 + \varkappa\,(t - t_0)}.$$

Soient v_0 et v les volumes spécifiques à la température t_0 et sous les pressions p_0 et p_{t_0}, on a

$$\frac{d_0}{d} = \frac{v}{v_0} = \frac{vp_{t_0}}{v_0 p_0}\cdot\frac{p_0}{p_{t_0}} = \frac{vp_{t_0}}{v_0 p_0}\,\frac{p_0}{p}\,[1 + \varkappa\,(t - t_0)].$$

En effectuant le calcul nous avons admis $p_0 = 100$ kg., $t_0 = 7°{,}0$. Le coëfficient de pression $\varkappa$ a été emprunté aux observations de M.

Amagat [1]). Comme la pression d'un volume déterminé d'oxygène passe de 100 atm. à 108 atm. lorsque la température s'élève de 0° à 16°,65, on a $z = 0{,}0048$. De même le facteur $\frac{v p_{t0}}{v_0 p_0}$ peut se déduire des observations de M. Amagat [2]).

Nous en déduisons:

Pression en kg.	$\frac{pv}{p_0 v_0}$
1,0	1,059
88,00	1,0074
90,00	1,0060
95,00	1,0034
100,00	1,0000

La première ligne a été trouvée par extrapolation.

La pression p est lue au manomètre; il y est apporté une correction déterminée par la Phys. Techn. Reichsanstalt; elle est en outre augmentée de 1,03 parce que les lectures ne donnent directement que l'excès de la pression sur 1 atm.

Le calcul de λ a été décrit p. 319 et illustré par un exemple.

Dans le tableau suivant, qui contient toutes les observations faites à l'aide de l'oxygène, R est calculé de la façon indiquée antérieurement. Les nombres L_1 et L_2 sont les deux valeurs déduites d'un même système de quatre pointages. L est leur moyenne.

[1]) *Ann. Ch. Phys.* (6) 29 p. 108 (1993). Tab. 12.
[2]) „ „ „ (5) 19 p. 375 (1880).

OBSERVATIONS FAITES A L'AIDE DE L'OXYGÈNE.

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ en μ
6 déc.								
$A = 156,0.$								
1.	0,05410	0,05375	0,05392	7,2	98,83	305,2	570	0,578
2.	4820	4819	4819	7,3	98,83	305,0	509	630
3.	4625	4609	4617	7,3	98 83	304,7	487	660
4.	5085	5036	5060	7,1	98,13	303,8	536	606
5.	5387	5361	5374	7,0	98,13	304,0	570	578
6.	6098	6098	6098	7,0	98,13	303,6	645	527
7.	6447	6447	6447	7,0	98,03	303,1	682	506
8.	7048	7099	7073	7,0	97,93	302,5	748	477
9.	7668	7628	7648	7,0	97,83	302,3	809	450
10.	0,08254	0,08132	—	6,9	97,83	302,1	—	0,430
10 déc.								
$A = 157,0.$								
1.	0,05084	0,05113	0,05098	6,9	93,43	307,0	571	0,578
2.	8138	8147	8142	7,0	93,33	306,9	913	423
3.	7632	7673	7652	7,0	93,33	306,6	857	439
4.	7205	7205	7205	7,0	93,33	306,2	806	456
5.	4267	4259	4263	7,1	93,33	305,8	477	684
6.	4366	4373	4369	6,9	90,63	308,0	507	630
7.	4649	4636	4642	7,0	90,53	307,6	539	604
8.	5316	5284	5300	7,0	90,53	307,5	614	549
9.	5895	5924	5909	7,1	90,43	307,0	685	507
10.	6437	6477	6457	7,1	90,43	306,4	747	477
11.	0,07870	0,07828	0,07849	7,1	90,33	305,9	908	0,423
13 déc.								
1.	—	—	0,04685 [1])	6,1	95,53	303,6	505	0,630
2.	0,04460	0,04423	4441	6,1	95,53	303,4	478	666
3.	8412	8394	8403	6,1	95,43	303,2	905	423
4.	8022	7993	8007	6,1	95,43	303,0	862	433
5.	7710	7665	7687	6,1	95,33	302,7	828	445
6.	7053	7033	7043	6,1	92,63	306,2	791	460
7.	6646	6636	6638	6,2	92,63	306,0	745	477
8.	0,06169	0,06116	0,06142	6,1	92,73	305,5	687	0,503
$A = 156,5.$								
9.	0,05613	0,05626	0,05619	6,1	92,93	304,7	628	0,539
10.	5188	5125	(5156)	6,1	93,03	304,4	575	578
11.	4788	4832	4810	6,2	93,03	304,1	536	603
12.	4315	4294	4304	6,2	93,13	303,6	478	667
13.	0,08215	0,08248	0,08231	6,2	93,13	302,6	911	0,423
15 déc.								
1.	0,04490	0,04526	0,04508	6,4	91,83	303,4	508	0,630

[1]) Ce nombre est la moyenne des trois valeurs 0,04717, 0,04678, 0,04661.

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ en μ
2.	0,04236	0,04247	0,04241	6,4	91,83	302,8	477	0,664
3.	4806	4762	4784	6,4	91,83	302,4	538	604
4.	5072	5078	5075	6,4	91,83	302,0	570	578
5.	5611	5582	5596	6,4	91,83	301,6	627	538
6.	7736	7894	—	6,4	90,13	303,0	—	423
7.	7565	7468	—	6,4	90,03	302,7	—	434
8.	7198	7227	7212	6,5	90,03	302,2	828	446
9.	6848	6840	6844	6,4	89,63	301,7	787	460
10.	6493	6458	6475	6,4	89,63	301,7	745	477
11.	0,05927	0,05906	0,05916	6,4	89,53	301,8	682	0,505

En classant les résultats d'après les longueurs d'onde nous trouvons

λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$
0,684	477	0,606	536	0,549	614	0,477	745	0,439	857
667	478	604	538	539	628	477	747	433	862
666	478	604	539	538	627	477	748	423	911
664	477	603	536	527	645	460	787	423	905
660	487	578	570	507	685	460	791	423	908
630	508	578	570	506	682	456	806	423	913
630	505	578	575	505	682	450	809		
630	507	578	571	503	687	446	828		
0,630	509	0,578	570	0,477	745	0,445	828		

Si de ces observations nous voulons déduire une formule d'interpolation, il est tout naturel de lui donner une forme déduite des théories de la rotation magnétique. Ces théories donnent différentes formules, où la rotation est exprimée en fonction de la longueur d'onde et de l'indice de réfraction, et où entrent une ou deux constantes. Comme pour les gaz l'indice de réfraction est sensiblement égal à 1, nous commencerons par chercher une relation entre la rotation et la longueur d'onde en posant $n = Cte$ dans une première approximation. Nous trouvons ainsi que les formules avec une seule constante donnent toutes une rotation représentée approximativement par $\frac{C}{\lambda^2}$; seule celle de NEUMANN fait exception, mais nous ne nous en occuperons guère comme s'accor-

dant mal avec les observations. Les formules à deux constantes: de BECQUEREL [1]), de LOMMEL [2]), de VOIGT [3]), de VAN SCHAIK [4]), donnent toutes des expressions de la forme

$$R = \frac{C_2}{\lambda_2} + \frac{C_4}{\lambda_4} + \ldots$$

sauf celle de MASCART [5]) qui donne

$$R = \frac{C_1}{\lambda} + \frac{C_3}{\lambda_3} + \ldots$$

Nous avons donc essayé de représenter nos observations par ces deux formules. Nous avons calculé les constantes par la méthode des moindres carrés. Nous verrons qu'en général deux termes suffisent pour bien représenter les observations. Dans quelques cas seulement trois termes sont nécessaires. Pour abréger les calculs nous réunissons les observations relatives à des longueurs d'ondes peu différentes, pour en prendre la moyenne, à laquelle nous attribuons un poids p égal au nombre des observations ainsi combinées. Nous trouvons ainsi:

Oxygène, impur (100 kg., 7°,0)

(I) $$R \,.\, 10^6 = \frac{271{,}0}{\lambda} + \frac{19{,}68}{\lambda^3} = \frac{271{,}0}{\lambda}\left(1 + \frac{0{,}0726}{\lambda^2}\right).$$

Erreurs probables 1,8 0,42

(II$_a$) $$R \,.\, 10^6 = \frac{229{,}9}{\lambda^2} - \frac{12{,}84}{\lambda^4}.$$

Erreurs probables 3,4 0,75

Les nombres donnés comme erreurs probables des coëfficients ont été déduits d'après les lois du calcul des probabilités. Ainsi que le prouve le tableau suivant la dernière formule s'accorde mal avec les résultats. L'accord devient bien meilleur lorsqu'on fait usage de trois termes:

---

[1]) *Ann. Chim. Phys.* (5), 12 p. 1 (1877).

[2]) *Münch. Sitz. Ber.* 1881, p. 454; *Wied. Ann.* 14.

[3]) *Wied. Ann.*, 23, p. 493 (1884).

[4]) Dissertation, Utrecht 1882, *Arch. Néerl.*, 21, p. 1 (1886).

[5]) Voir MASCART et JOUBERT. Leçons sur l'électricité et le magnétisme I, p. 656; voir aussi JOUBIN, *Ann. Chim. Phys.*, (6), 16, p. 78, 1889.

$$(\mathrm{II}^b) \qquad R \,.\, 10^6 = \frac{295{,}5}{\lambda^2} - \frac{47{,}42}{\lambda^4} + \frac{4{,}244}{\lambda^6}$$

Erreurs probables 3,6 1,83 0,223.

La comparaison des formules avec les observations nous donne les différences Δ:

λ	$R.10^6$ observé.	p	Δ_I	Δ_{Ia}	Δ_{IIb}
0,423	909	4	— 8	—25	2
436	859	2	0	— 5	1
4455	828	2	3	5	0
453	807	2	3	9	— 2
460	789	2	2	11	— 4
477	746	4	3	17	— 3
505	684	4	5	20	1
527	645	1	4	17	2
5385	627	2	2	13	2
549	614	1	— 2	8	0
578	571	5	0	2	2
604	538	4	0	— 5	3
630	507	4	2	— 9	5
664	480	4	— 5	—25	— 4
684	477	1	—20	—44	—21

Si, au moyen de ces différences, on calcule l'erreur probable pour une observation ayant l'unité de poids, on trouve dans les trois cas : $r_I = 5{,}8$, $r_{Ia} = 19{,}6$, $r_{IIb} = 5{,}4$, d'où résulte l'insuffisance de la formule *IIa*.

Les résultats de l'analyse ont donné en moyenne une composition de 98,6 %. Si nous admettons que l'impureté est de l'azote, nous pouvons nous servir des rotations qui seront données plus loin pour l'air, pour en déduire les rotations pour l'oxygène pur.

Nous arrivons ainsi à la question de savoir comment la rotation d'un mélange dépend de celle de ses éléments constituants. Une discussion de cette question qu'on trouvera plus loin (Chap. IV, deuxième partie), nous mène à la supposition suivante. Supposons que 1 vol. du mélange, sous une pression p_0, soit formé par addition de 2 vol. de l'un des éléments, à y vol. de l'autre, et que les rotations du mélange et des deux éléments sous la pression p_0 et à la température t_0 soient r_m, r_x et r_y; nous admettrons que

$$r_m = x r_x + y r_y.$$

Exprimons tout au moyen des rotations R_m, R_x et R_y, sous la

pression p et à la même température t_0; admettant que les rotations soient proportionnelles aux densités nous trouvons :

$$R_m = r_m \left(\frac{v_0}{v}\right)_m, \quad R_x = r_x \left(\frac{v_0}{v}\right)_x, \quad R_y = r_y \left(\frac{v_0}{v}\right)_y \quad \text{et}$$

$$R_m \left(\frac{pv}{p_0 v_0}\right)_m = x\, R_x \left(\frac{pv}{p_0 v_0}\right)_x + y\, R_y \left(\frac{pv}{p_0 v_0}\right)_y .$$

Dans le cas qui nous occupe le mélange se compose, sous la pression $p_0 = 1$ kg., de 98,6% d'oxygène et 1,4% d'azote, soit 98,2% d'oxygène pur et 1,8% d'air. Pour $p = 100$ kg. nous trouvons (voir pp. 330 et 341).

$$\left(\frac{pv}{p_0 v_0}\right)_m = \left(\frac{pv}{p_0 v_0}\right)_{oxygène} = \frac{1}{1,059}, \quad \left(\frac{pv}{p_0 v_0}\right)_{air} = \frac{1}{1,019},$$

d'où résulte

$$R_m = 0,982\, R_o + 0,018\, \frac{1,059}{1,019}\, R_a$$

ou bien

$$R_o = R_m + 0,018\, (R_m - 1,039\, R_a).$$

Pour l'air nous trouverons (voir p. 342) sous une pression de 100 kg. et à une température de 13°,0,

$$\text{(I)} \qquad R^1 . 10^6 = \frac{191,5}{\lambda} + \frac{46,19}{\lambda^3}$$

$$\text{(II}_b\text{)} \qquad R^1 . 10^6 = \frac{216,3}{\lambda^2} - \frac{12,57}{\lambda^4} + \frac{1,410}{\lambda^6},$$

d'où nous déduisons, pour 7°0, et en posant $x = 0,00446$ (voir p. 341),

$$\text{(I)} \qquad R_a - 10^6 = \frac{196,5}{\lambda} + \frac{47,39}{\lambda^3}$$

$$\text{(II}_b\text{)} \qquad R . 10^6 = \frac{221,9}{\lambda^2} - \frac{12,90}{\lambda^4} + \frac{1,447}{\lambda^6}.$$

Il vient donc

Oxygène pur (100 kg. 7°,0)

$$\text{(I)} \qquad R . 10^6 = \frac{272,2}{\lambda} + \frac{19,15}{\lambda^3} = \frac{272,2}{\lambda}\left(1 + \frac{0,0704}{\lambda^2}\right)$$

$$\text{(II}_b\text{)} \qquad R . 10^6 = \frac{296,7}{\lambda^2} - \frac{48,03}{\lambda^4} + \frac{4,294}{\lambda^6}.$$

Par un calcul analogue on trouve, en considérant oxygène et azote

comme les constituants, au moyen de la formule pour l'azote impur (voir pag. 339).

Oxygène pur (100 kg. 7°0)

$$(\mathrm{II}_a) \qquad R \,.\, 10^6 = \frac{230{,}3}{\lambda^2} - \frac{13{,}04}{\lambda^4}.$$

La rotation est positive, c.-à-d. dans la direction du courant d'aimantation.

III. Azote.

Les observations ont été faites au moyen d'azote que l'on trouve dans le commerce, comprimé dans des cylindres en acier; elles ont duré quatre jours.

La comparaison de la boussole des tangentes avec le galvanomètre a donné:

pour les séries 1—9: $C = 297{,}6 + 1{,}20\,(t_s - 18{,}0) - 0{,}8025\,(t_g - 20{,}0)$
„ autres séries: $C = 300{,}6 + 1{,}20\,(t_s - 14{,}0) - 1{,}055\,(t_g - 20{,}0)$.

Les observations ont été ramenées à une même température de 14°,0. Nous avons pris pour coëfficient de pression la valeur 0,0040, déduite des observations de M. Amagat [1]). Nous déduisons de même des observations du même auteur [2])

p en kg.	$\frac{pv}{(p_0 v_0)_{100\ \mathrm{kg.}}}$
1	1,0057
90	0,9978
95	0,9987
100	1,0000
105	1,0012
110	1,0025
112	1,0030

[1]) *Ann. Chim. Phys.*, (5) 22, p. 366 (1881).
[2]) „ „ „ (5) 19, p. 369 (1880); *C.R.*, 99, p. 1154 (1884).

d'où les corrections peuvent être déduites de la même manière que plus haut.

Le tableau suivant est disposé de la même façon que pour l'oxygène. Les observations sont réduites à $p_0 = 100$ kg., et $t_0 = 14°,0$.

Observations a l'aide de l'azote.

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ
30 juill. 1894. $A = 159,0$.								
1.	0,1200	0,1195	0,1197	17,6	110,93	296,2	1090	0,423
2.	1124	1130	1127	17,6	111,23	296,1	1022	436
3.	1020	1026	1023	17,7	111,23	295,7	928	456
4.	0,09280	0,09272	0,09276	17,7	111,43	295,7	840	477
5.	8037	7998	8017	17,6	111,53	295,4	724	518
6.	7313	7310	7311	17,8	111,73	295,3	659	543
7.	6421	6430	6425	17,7	111,83	295,0	578	583
8.	5357	5332	5344	17,8	111,93	295,0	481	643
9.	0,04796	0,04648	—	17,9	111,93	294,8	—	0,682
27 mai 1895. $A = 155,5$.								
10.	0,05421	0,05391	0,05406	12,6	101,43	306,3	557	0,589
11.	4295	4274	4284	12,7	100,98	305,7	442	656
12.	6699	6700	6699	12,7	100,43	305,0	694	527
13.	6979	6976	6977	12,8	100,43	305,0	723	517
14.	0,07965	0,08012	7988	12,8	100,53	304,8	826	486
15.	0,10214	0,10221	0,10217	12,8	100,53	304,6	1056	431
16.	0,03744	0,03620	—	12,8	100,53	304,5	—	687
17.	4238	4239	0,04238	12,9	100,53	304,6	438	656
18.	5324	5346	5335	12,9	100,63	304,3	551	0,589
30 mai 1895. $A = 155,5$.								
19.	0,04996	0,05009	0,05002	13,3	94,53	303,0	547	0,589
20.	6356	6394	6375	13,3	94,63	302,8	696	527
21.	6590	6611	6600	13,3	94,73	302,3	719	517
22.	7568	7558	7563	13,3	94,83	302,0	822	486
23.	0,09722	0,09722	0,09722	13,3	94,93	301,7	1055	431
24.	0,10128	0,10188	0,10158	13,5	95,03	301,5	1101	423
25.	0,04045	0,03991	0,04018	13,5	95,03	300,8	434	656
26.	4450	4441	4445	13,5	93,03	300,0	490	619
27.	5611	5611	5611	13,6	93,03	300,1	619	554
28.	8606	8428	—	13,7	92,93	299,7	—	454
29.	9736	9720	9728	13,8	92,83	299,1	1071	423
30.	9480	9594	(9537)	13,9	92,73	301,1	1059	431
31.	0,08486	0,08522	0,08504	13,9	92,53	298,4	938	455

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ
31 mai 1895. $A = 156,1$.								
32.	0,04245	0,04295	0,04270	14,1	90,93	301,2	482	0,620
33.	5422	5431	5426	14,2	91,03	300,9	612	554
34.	4374	4360	4367	13,0	90,93	299,8	491	619
35.	5480	5482	5481	14,1	90,93	299,8	616	554
36.	6116	6097	6106	14,2	90,93	299,6	686	527
37.	6359	6363	6361	14,2	91,03	299,5	714	517
38.	7232	7232	7232	14,2	91,03	299,3	811	486
39.	8290	8330	8310	14,3	91,03	299,3	932	454
40.	0,09764	0,09792	9778	14,4	91,03	298,9	1096	423

Si nous classons les résultats d'après les longueurs d'onde nous trouvons

λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$
0,656	442	0,527	694	0,436	1022
0,656	438	0,527	696	0,431	1056
0,656	434	0,527	686	0,431	1055
0,643	481	0,518	724	0,431	1059
0,620	482	0,517	723	0,423	1090
0,619	490	0,517	719	0,423	1101
0,619	491	0,517	714	0,423	1071
0,589	557	0,486	826	0,423	1096
0,589	551	0,486	822		
0,589	547	0,486	811		
0,583	578	0,477	840		
0,554	619	0,456	928		
0,554	612	0,455	938		
0,554	616	0,454	932		
0,543	659				

Si nous déduisons de là des formules d'interpolation de la même façon que pour l'oxygène, nous trouvons que la formule II avec deux deux termes seulement donne une approximation suffisamment grande.

Azote impur, (100 kg. 14°0).

(I) $$R \,.\, 10^6 = \frac{176,1}{\lambda} + \frac{51,49}{\lambda^3}$$

Err. prob. $\pm$ 3,3 0,76

II $$R \,.\, 10^6 = \frac{186{,}2}{\lambda^2} + \frac{1{,}59}{\lambda^4}$$

Err. prob. 1,3 0,29

λ	$R.10^6$ observé	p	Δ_I	Δ_{II}	λ	$R.10^6$ observé	p	Δ_I	Δ_{II}	λ	$R.10^6$ observé	p	Δ_I	Δ_{II}
0,423	1089	4	8	1	0,517	720	4	—7	—1	0,619	488	3	13	8
432	1048	4	—2	—4	527	692	3	—6	—1	643	481	1	—14	—22
455	933	3	1	4	543	659	1	—13	—10	656	438	3	12	3
477	840	1	4	9	554	616	3	5	7					
0,486	820	3	—9	—3	0,5875	558	4	—5	—6					

Nous déduisons de là comme erreur probable de l'unité de poids

$$r_I = 9{,}8 \qquad r_{II} = 7{,}4,$$

de sorte que la deuxième formule d'interpolation, même avec deux constantes seulement, s'accorde mieux avec les résultats que la première. La composition du gaz a été étudiée avec une pipette de HEMPEL. Le gaz contenait une petite quantité d'acide carbonique qui était d'abord absorbée dans une pipette à potasse caustique [1]), puis la proportion d'oxygène a été déterminée au moyen d'une pipette à toile de cuivre [2]). Le résultat de plusieurs analyses a été

$$N : 93{,}95\% \qquad O : 4{,}80\% \qquad CO_2 : 1{,}25\%.$$

Nous déterminerons la constante de rotation de l'azote pur de la même façon que nous l'avons fait pour l'oxygène pur.

En représentant par r, r_n, r_o et r_{co_2} les contantes en minutes sous une pression de 1 atm. et à 6°5, du mélange et des gaz N, O et CO_2 purs, nous avons

$$r = 0{,}9395\, r_n + 0{,}0480\, r_o + 0{,}0125\, r_{co_2}$$

ou

$$r_n = r - 0{,}0511\,(r_o - r) - 0{,}0133\,(r_{co_2} - r).$$

Soient R et R_n les constantes sous 100 kg. de pression à 14°,0, du mé-

---

[1]) HEMPEL. *Gasanal. Meth.*, p. 158.

[2]) „ „ „ p. 124.

lange et de l'azote pur, et R_o la constante de rotation de l'oxygène sous 100 kg. et à 7°,0, nous aurons

$$r_n = \frac{1 + 14{,}0\ z_n}{1 + 6{,}5\ z_n}\ \frac{p_0}{p}\left(\frac{pv}{p_0 v_0}\right)_n . R_n = 0{,}01057\ R_n.$$

De la même manière nous trouvons $r = 0{,}01057\ R$.

Ensuite $$r_o = \frac{1 + 7{,}0\ z_o}{1 + 6{,}5\ z_o}\ \frac{p_0}{p}\left(\frac{pv}{p_0 v_0}\right)_o R_o = 0{,}00978\ R_o;$$

donc $$R_n = R - 0{,}0511\left(\frac{0{,}978}{1{,}057}\ R_o - R\right) - 0{,}0133\left(\frac{100}{1{,}057}\ r_{CO_2} - R\right).$$

En substituant

(I).	(II).
$R\,.\,10^6 = \frac{176{,}1}{\lambda} + \frac{51{,}49}{\lambda^3}$	$R\,.\,10^6 = \frac{186{,}2}{\lambda^2} + \frac{1{,}59}{\lambda^4}$ (voir p. 338)
$R_o.10^6 = \frac{272{,}2}{\lambda} + \frac{19{,}15}{\lambda^3}$	$R_o\,.\,10^6 = \frac{230{,}3}{\lambda^2} - \frac{13{,}04}{\lambda^4}$ (voir p. 335)
$r_{CO_2}.10^6 = \frac{268{,}2}{\lambda} + \frac{83{,}05}{\lambda^3}$	$r_{CO_2}\,.\,10^6 = \frac{289{,}4}{\lambda^2} + \frac{3{,}37}{\lambda^4}$ (voir p. 362)

il vient:

Azote pur (100 kg., 14°.0)

(I) $$R_n\,.\,10^6 = \frac{171{,}2}{\lambda} + \frac{52{,}86}{\lambda^3} = \frac{171{,}2}{\lambda}\left(1 + \frac{0{,}309}{\lambda^2}\right)$$

(II) $$= \frac{183{,}6}{\lambda^2} + \frac{2{,}27}{\lambda^4} = \frac{183{,}6}{\lambda^2}\left(1 + \frac{0{,}0124}{\lambda^2}\right).$$

IV. Mélanges d'oxygène et d'azote.

1. *Air atmosphérique.*

Les observations avec l'air ont duré deux jours. L'appareil a été rempli d'air comprimé dans un cylindre jusqu' à 100 atm. au moins.

Les observations et les calculs ont été effectués tout à fait de la même façon que pour l'oxygène.

Les comparaisons pour la détermination de C ont donné

$$C = 304{,}0 + 1{,}20\,(t_s - 13{,}0) - 0{,}332\,(t_g - 14{,}0).$$

Pour la réduction des observations à la même température 13°,0 nous nous sommes encore une fois servis des déterminations de M. Amagat [1]), d'où nous avons déduit le coëfficient de pression 0,00446. Les observations de M. Amagat [2]) donnent aussi

p en kg.	$\frac{pv}{(pv)_{100\text{ kg.}}}$
1,0	1,019
30,0	1,006
90,0	0,9994
95,0	0,9997
100,0	1,0000
105,0	1,0006.

Les résultats des observations sont réunis dans le tableau suivant. La signification des colonnes est la même que pour l'oxygène. Nous avons admis $p_0 = 100$ kg., $t_0 = 13°,0$,

Observations à l'aide de l'air atmosphérique.

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ
15 oct. $A = 159{,}0$.								
1.	0,09775	0,09636	(0,09705)	12,6	92,33	304,2	1070	0,423
2.	3843	3838	3840	12,8	92,33	304,4	424	678
3.	4415	4432	4423	12,8	92,43	304,7	488	627
4.	5094	5147	(5120)	12 8	92,53	304,7	565	583
5.	5747	5747	5747	12,9	92,63	304,4	633	549
6.	0,06368	0,06399	0,06383	12,9	92,63	303,4	703	0,519

[1]) *Ann. Chim. Phys.* (6) 29 p. 108 (1893).

[2]) „ „ „ (5) 19 p. 375 (1880) et *C. R.* 99, p. 1154 (1884).

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ
7.	0,06901	(0,07042)[1]	0,06901	12,8	92,73	303,6	756	0,500
8.	7532	7502	7517	12,8	92,73	303,5	824	477
9.	8108	8092	8100	12,8	92,73	303,6	888	460
10.	8670	8684	8677	12,7	92,23	303,6	956	445
11.	9058	9078	9068	12,8	92 33	303,5	998	434
12.	0,09607	0,09662	0,09634	12,7	92 33	303,5	1060	0,423
19 déc. $A = 156,5$.								
1.	0,04544	0,04518	0,04531	6,8	100,63	303,9	453	0,656
2.	6193	6197	6195	6,9	100,63	303,8	620	555
3.	7712	7693	7702	7,0	100,43	303,5	771	494
4.	0,1067	—	—	7,0	99,93	303,1	—	0,423

Ces observations nous donnent les formules d'interpolation suivantes:

Air atmosphérique (100 kg., 13°,0)

(I) $$R \,.\, 10^6 = \frac{191,5}{\lambda} + \frac{46,19}{\lambda^3} = \frac{191,5}{\lambda}\left(1 + \frac{0,241}{\lambda^2}\right)$$

Err. prob. 1,7 0,39

(II) $$R \,.\, 10^6 = \frac{216,3}{\lambda^2} - \frac{12,57}{\lambda^4} + \frac{1,410}{\lambda^6}$$

Err. prob. 2,9 1,40 0,166

λ	$R.10^6$ observé	Δ_I	Δ_{II}	λ	$R.10^6$ observé	Δ_I	Δ_{II}
0,423	1070	—7	—8	0,549	633	—5	—3
423	1060	3	2	555	620	—5	—3
434	998	8	7	583	565	—4	—2
445	956	—2	—3	627	488	4	4
460	888	3	2	656	453	2	0
477	824	3	4	0,678	424	6	2
494	771	0	1				
500	756	—4	—2				
0,519	703	—4	—1				

[1]) Cette observation est peu digne de confiance. Vu le petit nombre d'observations nous ne tiendrons compte que de L_1.

Nous déduisons de là comme erreur probable d'une observation $r_I = 3{,}2$ et $r_{II} = 2{,}7$.

2. *Mélange à 26,0% d'oxygène.*

Ce mélange était contenu également dans un cylindre d'acier sous une pression d'au moins 100 atm. A cause de la faible différence entre sa composition et celle de l'air nous n'avons fait au moyen de ce mélange qu'un petit nombre d'observations.

C a été calculé au moyen de la formule

$$C = 297{,}6 - 0{,}80\,(t_g - 20{,}0) + 1{,}20\,(t_s - 18{,}0).$$

Pour le coëfficient de pression et pour le produit pv nous avons pris les mêmes valeurs que pour l'air.

Les observations ont été réduites à une pression de 100 kg. et à une temp. de 17°,6,

Observations faites à l'aide du mélange à 26,0 % d'oxygène.

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ
31 juill. 1894. $A = 159{,}0$.								
1.	0,10474	0,10520	0,10487	17,6	102,98	297,2	1014	0,423
2.	0,09815	0,09890	0,09852	17,6	103,13	296,9	951	436
3.	9008	9006	9007	17,6	103,23	296,3	866	456
4.	5769	5767	5768	17,6	103,33	296,2	554	582
5.	4806	4796	4801	17,6	103,33	296,2	461	643
6.	4377	4326	4351	17,6	103,43	296,3	418	682
7.	6630	6634	6632	17,7	103,48	296,0	636	542
8.	7198	7157	7177	17,7	103,63	295,8	687	518
9.	0,09980	0,09970	0,09975	17,8	103,63	295,8	955	0,437

Ces observations donnent les formules d'interpolation.

Mélange à 26,0% d'oxygène (100 kg., 17°,6)

$$\text{(I)} \qquad R\,.\,10^6 = \frac{200{,}7}{\lambda} + \frac{40{,}93}{\lambda^3} = \frac{200{,}7}{\lambda}\left(1 + \frac{0{,}204}{\lambda^2}\right)$$

Err. prob. 2,5 0,56

$$\text{(II)} \qquad R \,.\, 10^6 = \frac{210{,}1}{\lambda^2} - \frac{7{,}71}{\lambda^4} + \frac{0{,}805}{\lambda^6}$$

Err. prob. 3,7 1,88 0,228

La comparaison de ces formules avec les observations donne:

λ	$R.10^6$ (observé).	Δ_I	Δ_{II}
0,423	1014	2	0
436	951	3	—2
437	955	—5	6
456	866	6	—7
518	687	—5	1
542	636	—9	4
582	554	—2	—1
643	461	5	—3
0,682	418	5	2

d'où nous déduisons comme erreur probable d'une observation

$$r_I = 3{,}9 \qquad r_{II} = 3{,}0.$$

3. *Mélange à 87,8% d'oxygène.*

Un cylindre à oxygène du commerce contenait un mélange de 87,8% d'oxygène et 12,2% d'azote. Nous nous sommes servis de ce mélange pour faire quelques observations. Nous avons fait usage de la formule

$$C = 297{,}6 - 0{,}80\,(t_g - 20{,}0) + 1{,}20\,(t_s - 18{,}0)$$

et pour le coëfficient de pression ainsi que pour pc nous avons pris des valeurs interpolées entre celles de l'oxygène pur et de l'air.

Les observations ont été réduites à 100 kg. et à 17°,0.

En faisant les pointages et les lectures dans un autre ordre nous avons obtenu dans une première partie des observations des séries symétriques entre des limites plus larges, donnant chaque fois deux nombres L pour chaque direction du courant. Entre les quatre nombres ainsi obtenus nous avons pris la moyenne.

Observations à l'aide du mélange à 87,8 % d'oxygène.

	L_1	L^2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ
19 juil. 1894. $A = 159,0$								
1.	0,05334 5340	0,05306 5350	0,05332	16,3	111,18	296,7	474	0,6305
2.	6054 6040	6094 6051	0,06060	16,3	111,48	296,1	537	0,5785
3.	8118 8145	8143 8126	0,08133	16,3	111,78	295,9	718	0,477
4.	(4157) 4999	4983 5030	0,05004	16,2	111,58	295,9	442	0,666
5.	(7010 7225	7290 7258	0,07258	16,3	111,83	294,9	638	0,516
6.	9382 9438	9488 9520	0,09457	16,3	112,03	294,7	829	0,436
7.	8194 8243	8210 8230	0,08219	16,3	112,23	294,4	719	0,477
8.	6187 6206	6229 6189	0,06203	16,4	112,53	294,2	541	0,5785
9.	5389 0,05421	5449 0,05456	0,05429	16,4	112,63	293,9	472	0,6305
21 juil. 1894. $A = 159,0$								
10.	0,04616 4682	0,04738 4686	0,04680	16,2	104,38	296,5	443	0,666
11.	6960 6842	6831 6814	0,06862	16,3	104,93	295,6	645	0,516
12.	8986 9000	(8428) 8958	0,08981	16,3	105,28	295,3	841	0,436
13.	7656 7723	7734 7690	0,07701	16,0	105,13	296,1	723	0,477
14.	5750 5761	5791 5760	0,05765	16,1	105,28	295,1	539	0,5785
15.	5066 5052	5072 5085	0,05069	16,2	105,43	294,9	473	0,6305
16.	9097 9082	9018 9060	0,09064	16,2	105,68	294,6	843	0,436
17.	6912 6923	6958 6907	0,06925	16,2	105,98	294,5	642	0,516
18.	4662 0,04689	4796 0,04786	0,04733	16,3	106,13	294,3	438	0,666
24 juil. $A = 159,0$								
19.	0,05445 5442	0,05471 5497	0,05464	16,4	100,53	294,9	536	0,5785

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ
20.	0,04786 4790	0,04868 4709	0,04768	16,4	100,78	294,6	468	0,6305
21.	7418 7407	7430 7422	0,07419	16,5	101,28	294,5	721	0,477
22.	4583 (4944)	4517 4467	0,04522	16,6	101,23	295,0	441	0,666
23.	6670 6583	6609 6547	0,06602	16,6	101,38	294,7	642	0,516
24.	8624 8620	8638 8678	0,08640	16,6	101,58	294,5	838	0,436
25.	7456 7443	7377 7458	0,07433	16,6	101,63	294,5	721	0,477
26.	5619 5640	5525 5541	0,05582	16,6	101,78	294,2	540	0,5785
27.	(4680) 0,04929	(5136) 0,04881	0,04905	16,6	101,98	293,6	472	0,6305
26 juill. $A = 159,0$								
28.	0,04429	0,04466	0,04447	17,2	96,13	295,7	460	0,6305
29.	5170	5197	5183	17,2	96,38	295,4	534	5785
30.	6971	6995	6983	17,2	96,63	295,2	717	477
31.	8136	8172	8154	17,3	96,83	294,9	835	436
32.	6246	6243	6244	17,2	97,18	294,5	636	516
33.	4301	4258	4279	17,2	96,63	295,9	440	666
34.	8490	8518	8504	17,3	96,83	295,0	871	423
35.	7485	6936	—	17,2	96,98	295,0	—	456
36.	0,05789	0,05847	0,05818	17,2	96,98	294,9	594	0,539
28 juill. $A = 159,0$								
37.	0,04045	0,03539	—	17,1	91,43	297,0	—	0,666
38.	4317	4293	0,04305	17,1	91,78	296,5	468	6305
39.	4970	4982	4976	17,2	91,93	296,3	540	5785
40.	5526	5510	5518	17,2	92,08	295,9	597	539
41.	4953 4958	4998 5018	4982	17,2	92,33	295,5	537	5785
42.	4377 4344	4403 4415	4385	17,3	92,53	295,0	471	630
43.	5884	5897	5890	17,3	92,58	294,9	632	516
44.	6766	6682	6724	17,4	92,78	294,8	720	477
45.	7168	7250	7209	17,4	92,98	294,6	752	456
46.	7760	7698	7729	17,4	93,08	294,2	823	437
47.	8215	8210	8212	17,4	93,18	294,1	873	423
48.	6723 0,06814	6757 6770	6766	17,5	93,28	293,8	718	0,477

En ordonnant d'après les longueurs d'onde il vient :

λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$
0,666	442	0,630^5	460	0,539	594	0,477	721	0,436	838
666	445	630^5	468	539	597	477	721	436	835
666	438	630^5	471	516	638	477	717	423	871
666	441	578^5	537	516	645	477	720	0,423	873
666	440	578^5	541	516	642	477	718		
630^5	474	578^5	539	516	642	456	752		
630^5	472	578^5	536	516	636	437	823		
630^5	473	578^5	540	516	632	436	829		
630^5	468	578^5	534	477	718	436	841		
0,630^5	472	578^5	540	477	719	436	843		
		0,578^5	537	0,477	723				

En réunissant les résultats relatifs à des longueurs d'onde voisines, comme nous l'avons fait plus haut, il vient :

Mélange à 87,8%, *d'oxygène* (100 kg,, 17°,0)

(I) $$R \,.\, 10^6 = \frac{240,6}{\lambda} + \frac{23,30}{\lambda^3} = \frac{240,6}{\lambda}\left(1 + \frac{0,097}{\lambda^2}\right)$$

Err. prob. 2,0 0,50

(II) $$R \,.\, 10^6 = \frac{249,1}{\lambda^2} - \frac{30,57}{\lambda^4} + \frac{2,521}{\lambda^6}$$

Err. prob. 5,1 2,65 0,327

λ	$R.10^6$ observé	p	Δ_I	Δ_{II}
0,423	872	2	5	5
436	835	6	—2	—4
456	752	1	21	19
477	720	8	—1	—2
516	639	6	—3	—1
539	595	2	0	3
578^5	538	8	—2	1
630^5	470	8	4	3
0,666	441	5	—1	—6

D'où résulte comme erreur probable d'une observation ayant l'unité de poids :

$$r_I = 6{,}9 \qquad r_{II} = 7{,}8$$

4. *Loi des mélanges.*

Les observations faites au moyen de l'air et des autres mélanges d'oxygène et d'azote nous permettent de comparer les rotations observées à celles que donne une simple loi des mélanges.

Pour obtenir une telle loi il nous faut supposer que la rotation magnétique est une propriété additive, et que par conséquent la constante de rotation peut être exprimée par une somme dont chaque terme est fourni par une molécule. Définissons la composition du mélange en disant que l'unité de volume contient μN molécules-grammes de l'une des deux matières, et $(1-\mu)N$ de l'autre. L'état du mélange et le nombre N sont du reste définis par la pression p et la température t. Appellons $\rho'_{p,t,\mu}$ la constante de rotation par molécule-gramme de la première matière, $\rho''_{p,t,1-\mu}$ la même grandeur pour la seconde. Alors nous trouvons pour la constante du mélange

$$N\rho_{p,t,\mu} = N\mu\rho'_{p,t,\mu} + N(1-\mu)\rho''_{p,t,1-\mu};$$

d'où

$$\rho_{p,t,\mu} = \mu\rho'_{p,t,\mu} + (1-\mu)\rho''_{p,t,1-\mu}.$$

En général, les quantités ρ' et ρ'', qu'on pourrait appeler pouvoirs rotatoires moléculaires, dépendent de l'état où se trouvent les molécules auxquelles elles se rapportent, état qui est défini par p, t et μ. La loi suivant laquelle ces quantités varient avec p, t et μ ne peut pas être déduite des observations sans l'aide d'une théorie moléculaire, sauf dans le cas où $\mu = 1$, qui se rapporte à des substances simples.

Pour pouvoir faire usage de cette loi nous supposerons que ces quantités sont des constantes. Elles peuvent alors être déduites des constantes de rotation r' et r'', relatives aux substances simples, à une pression et une température où les densités sont d' et d'', et nous pourrons donner à la loi une forme plus commode pour nos comparaisons. Soient m' et m'' les poids moléculaires des deux matières, on a

$$\rho' = \frac{m'}{d'}\, r' \qquad \rho'' = \frac{m''}{d''}\, r''.$$

Soit r la constante de rotation du mélange à une pression et une température où la densité est d, et M le nombre de molécules-grammes par unité de volume, dont μM appartiennent à la première, $(1-\mu)M$ à la seconde matière; nous aurons

$$r = \rho M = \mu\rho' M + (1-\mu)\rho'' M = M\left[\mu \frac{m'}{d'} r' + (1-\mu)\frac{m''}{d''} r\right].$$

Comme $$d = \mu M m' + (1-\mu) M m'',$$

on a encore $$M = \frac{d}{\mu m' + (1-\mu) m''}$$

et

$$r = \frac{d}{d'} \frac{\mu m'}{\mu m' + (1-\mu) m''} r' + \frac{d}{d''} \frac{(1-\mu) m''}{\mu m' + (1-\mu) m''} r''.$$

Nous pouvons simplifier cette expression en introduisant les quantités x et y, qui représentent les volumes des deux matières qu'il faut mélanger pour avoir l'unité de volume du mélange, en supposant tous ces volumes pris à la pression et à la température auxquelles se rapportent r, r' et r''. Comme nous avons trouvé que l'unité de volume du mélange contient

$$\mu M = \mu \frac{d}{\mu m' + (1-\mu) m''}$$

et

$$(1-\mu) M = (1-\mu) \frac{d}{\mu m' + (1-\mu) m''}$$

molécules-grammes des deux matières, dont les poids sont

$$d \frac{\mu m'}{\mu m' + (1-\mu) m''}$$

et

$$d \frac{(1-\mu) m''}{\mu m' + (1-\mu) m''},$$

nous avons

$$x = \frac{d}{d'} \frac{\mu m'}{\mu m' + (1-\mu)\mu''}, \qquad y = \frac{d}{d''} \frac{(1-\mu)\mu''}{\mu m' + (1-\mu) m''}$$

et

$$r = r' x + r'' y.$$

En supposant constants les pouvoirs rotatoires moléculaires, la loi des mélanges, exposée ici pour les gaz, est tout à fait analogue à celle que MM. JAHN [1]), WACHSMUTH [2]) et d'autres expérimentateurs ont admise pour les mélanges de liquides et de solutions salines.

En passant aux applications on pourrait trouver quelque difficulté dans la détermination exacte de x et y, à cause des écarts de la loi de Dalton, qui font que $x + y$ n'est pas égal à 1. Toutefois nous négligerons ces écarts, parce que pour les gaz dits permanents ils sont très petits, et pour les autres gaz le degré de précision des mesures n'est pas assez grand pour qu'il soit nécessaire d'en tenir compte.

Nous nous sommes déjà servis de cette loi pour apporter des corrections aux observations faites à l'aide de l'oxygène et de l'azote. L'application de cette formule à nos trois mélanges conduit aux résultats suivants.

I. *Air atmosphérique.* Composition: 20,9 % d'oxygène, 79,1 % d'azote. Si r_a, r_o et r_n sont les constantes de rotation sous une pression de 1 kg., et à 13°,0, dans l'air, l'oxygène et l'azote, la loi précédente donne

$$r_a = 0{,}209\ r_o + 0{,}791\ r_n.$$

Soient R_a	la constante de rotation	de l'air	sous 100 kg. et à	13°,0
R_o	„	oxygène	„	7°,0
R_n	„	azote	„	14°,0.

En supposant que ces constantes soient proportionnelles aux densités nous trouvons (voir plus haut).

$$r_a = 0{,}00981\ R_a \qquad r_o = 0{,}00919\ R_o \qquad r_n = 0{,}00999\ R_n,$$

de sorte que

$$R = 0{,}196\ R_o + 0{,}806\ R_n.$$

Or nous avons trouvé

(I). (II).

$$R_o \,.\, 10^6 = \frac{272{,}2}{\lambda} + \frac{19{,}15}{\lambda^3}, \quad R_o \,.\, 10^6 = \frac{296{,}7}{\lambda^2} - \frac{48{,}03}{\lambda^4} + \frac{4{,}294}{\lambda^6}$$

$$R_n \,.\, 10^6 = \frac{171{,}2}{\lambda} + \frac{52{,}86}{\lambda^3}, \quad R_n \,.\, 10^6 = \frac{183{,}6}{\lambda^2} + \frac{2{,}27}{\lambda^4}$$

---

[1]) *Wied. Ann.* 43 p. 284.

[2]) *Wied. Ann.* 44 p. 380.

de sorte que

$$R_a \,.\, 10^6 = \frac{191,3}{\lambda} + \frac{46,36}{\lambda^3}, \quad R_a \,.\, 10^6 = \frac{206,1}{\lambda^2} - \frac{7,58}{\lambda^4} + \frac{0,842}{\lambda^6}.$$

Si maintenant nous comparons ces dernières formules avec ces autres déduites de l'observation :

$$R_a \,.\, 10^6 = \frac{191,5}{\lambda} + \frac{46,19}{\lambda^3}, \quad R_a \,.\, 10^6 = \frac{216,3}{\lambda^2} - \frac{12,57}{\lambda^4} + \frac{1,410}{\lambda^6},$$

nous voyons que l'accord entre les formules (I) est très satisfaisant. Il n'en est pas de même des formules (II), mais comme elles sont obtenues par la combinaison d'une formule à 3 constantes avec une formule à deux constantes, il est possible que cette circonstance n'ait pas été sans influence sur le résultat. Nous obtenons une meilleure idée de l'exactitude des formules déduites de la loi des mélanges en les comparant directement avec les observations, et en déterminant comme plus haut l'erreur probable d'une observation. Nous trouvons ainsi

$$r_I = 3,4 \qquad r_{II} = 3,2$$

tandis que les formules directes donnaient

$$r_I = 3,2 \qquad r_{II} = 2,7.$$

Nous voyons ainsi que toutes ces formules peuvent représenter les observations, les formules (II) aussi bien que les formules (I).

II. *Mélange à 26,0% d'oxygène.* Soient r, r_o et r_n les rotations sous 1 kg., et à 17°,6.

$$r = 0,260\ r_o + 0,740\ r_n$$

Soient R la rotation du mélange sous 100 kg. et à 17°,6
R_o „ de l'oxygène „ 7°,0
R_n „ de l'azote „ 14,0;

nous trouvons

$$r = 0,00981\ R \qquad r_o = 0,00901\ R_o \qquad r_n = 0,00981\ R_n$$

d'où

$$R = 0,239\ R_o + 0,740\ R_n,$$

de sorte que

I. II.

$$R \,.\, 10^6 = \frac{191,7}{\lambda} + \frac{43,69}{\lambda^3}, \quad R \,.\, 10^6 = \frac{206,8}{\lambda^2} - \frac{9,80}{\lambda^4} + \frac{1,026}{\lambda^6}.$$

Or les observations ont fourni

$$R \,.\, 10^6 = \frac{200,7}{\lambda} + \frac{40,93}{\lambda^3}, \qquad R \,.\, 10^6 = \frac{210,1}{\lambda^2} - \frac{7,71}{\lambda^4} + \frac{0,850}{\lambda^6}.$$

Dans ces dernières formules l'erreur probable d'une observation était

$$r_I = 3,9 \qquad r_{II} = 3,0$$

et pour les formules déduites de la loi des mélanges

$$r_I = 7,5 \qquad r_{II} = 8,2.$$

L'accord n'est pas aussi bon que pour l'air atmosphérique, mais peut encore être considéré comme satisfaisant.

III. *Mélange à 87,8% d'oxygène.* En représentant par r, r_o et r_n les constantes de rotation sous 1 kg. et à 17°,0 :

$$r = 0,878\, r_o + 0,122\, r_n$$

Soient R la constante du mélange sous 100 kg. et à 17°,0
R_o „ de l'oxygène „ 7°,0
R_n „ de l'azote „ 14°,0, on a

$$r = 0,00950\, R \qquad r_o = 0,00902\, R_o \qquad r_n = 0,00983\, R_n$$

d'où

$$R = 0,834\, R_o + 0,126\, R_n,$$

ce qui nous donne

(I). (II).

$$R \,.\, 10^6 = \frac{248,6}{\lambda} + \frac{22,63}{\lambda^3}, \qquad R \,.\, 10^6 = \frac{270,6}{\lambda^2} - \frac{39,77}{\lambda^4} + \frac{3,582}{\lambda^6},$$

tandis que les observations ont donné

$$R \,.\, 10^6 = \frac{240,6}{\lambda} + \frac{23,30}{\lambda^3}, \qquad R \,.\, 10^6 = \frac{249,1}{\lambda^2} - \frac{30,57}{\lambda^4} + \frac{2,521}{\lambda^6}.$$

L'erreur probable qui comportait $r_I = 6,9$ et $r_{II} = 7,8$ pour les formules directes, comporte pour les formules déduites de la loi des mélanges

$$r_I = 19,8 \qquad r_{II} = 21,9,$$

de sorte que l'accord est ici beaucoup moins satisfaisant que pour les mélanges précédents. Il est évidemment difficile à dire si l'on doit en chercher la cause dans des impuretés qui ont échappé à l'analyse, ou à

toute autre erreur dans les expériences qui sont en partie de plus ancienne date que les autres. Dans tous les cas, surtout le bon accord pour l'air nous permet d'avoir confiance dans la loi que nous venons de donner.

V. Hydrogène.

Ce gaz a été pris d'un cylindre fourni par la firme Orchard à Londres. Impuretés 1,7%, sans oxygène. Toutes les observations ont été faites à la lumière solaire. Comme facteur de réduction nous avons trouvé

$$C = 308,7 + 1,20\ (t_s - 9,0) - 1,00\ (t_g - 14,0).$$

Nous avons pris pour coëfficient de pression, pour réduction à la même température de $t_0 = 9^\circ,5$, la valeur $z = 0,0038$ [1]. Pour les écarts de la loi de Boyle nous nous sommes servi des observations de M. Amagat [2], d'où nous déduisons, pour $p_0 = 85,0$ kg.

p en kg.	$\frac{pv}{p_0 v_0}$
1,0	0,9580
75,0	0,9950
80,0	0,9975
85,0	1,0000
90,0	1,0029
95,0	1,0060.

Ce tableau permet de calculer toutes les corrections comme antérieurement.

---

[1]) Voir Wüllner, *Lehrbuch der Experimentalphysik* III, p. 114, (4e edition).
[2]) *Ann. Chim. Phys.* (5), 19, p 375.

Observations au moyen de l'hydrogène.

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ
30 mars 1896.								
$A = 159,1$.								
1.	0,04260	0,04259	0,04259	9,0	81,43	310,6	461	0,589
2.	3342	3391	3366	9,0	81,43	310,3	364	656
3.	5406	5395	5400	9,1	81,43	310,0	584	527
4.	5599	5609	5604	9,1	81,43	309,7	605	517
5.	7272	—	—	9,2	94,53	309,3	—	486
6.	—	—	—	9,3	94,53	309,2	—	486
7.	9264	—	—	9,3	94,53	309,0	—	431
8.	9458	9488	9473	9,3	94,63	308,7	884	431
9.	9745	9718	9731	9,3	94,63	308,6	908	423
10.	8520	8452	8486	9,3	94,63	308,5	792	454
11.	5551	5601	5576	9,3	94,63	308,3	520	555
12.	4371	4391	4381	9,3	94,63	308,3	409	619
13.	3864	3873	3868	9,4	94,73	308,2	360	656
14.	4948	4934	4941	9,3	94,73	307,8	459	589
15.	0,04429	0,04422	0,04425	9,3	94,73	307,7	411	0,619
1 avril.								
$A = 158,9$.								
16.	0,05110	0,05110	0,05110	8,5	87,13	310,9	518	0,555
17.	5741	5725	5733	8,5	87,13	310,6	581	527
18.	5984	5991	5987	8,4	87,23	310,1	605	517
19.	6696	6660	6678	8,5	87,23	309,4	674	486
20.	7863	7834	7848	8,6	87,33	309,1	790	454
21.	8684	8740	8712	8,6	87,33	309,0	877	431
22.	—	9406	—	8,5	87,33	308,8	—	423
23.	4609	4505	—	8,5	87,33	308,7	—	589
24.	4012	3991	4001	8,7	87,33	308,8	403	619
25.	3537	3568	3552	8,9	87,43	308,8	357	656
26.	9242	9154	9198	9,0	87,53	308,9	925	423
27.	8742	8836	(8789)	9,0	87,53	308,7	883	431
28.	7822	7842	7832	8,9	87,53	308,3	786	454
29.	6777	6772	6774	8,8	87,53	307,9	678	486
30.	5970	5973	5971	8,8	87,53	307,7	598	517
31.	0,05754	0,05731	0,05742	8,8	87,53	307,5	574	0,527
9 avril.								
$A = 158,5$.								
32.	0,03173	0,03190	0,03181	9,4	78,73	310,2	357	0,656
33.	4055	4058	4056	9,5	78,83	309,9	454	589
34.	4642	4652	4647	9,6	78,83	309,6	520	555
35.	6149	6129	6139	9,6	78,83	309,5	687	486
36.	7943	7956	7949	9,6	78,93	309,1	887	431
37.	8330	8242	(8286)	9,6	78,93	308,7	924	423
38.	8302	8335	8318	9,7	78,93	—	928	423
39.	7928	8022	(7975)	9,8	78,93	308,5	889	431
40.	6116	6133	6124	9,8	78,93	308,3	684	486
41.	4697	4658	4677	9,9	79,03	308,3	521	555
42.	4191	4218	4204	9,6	78,93	307,1	466	589
43.	3315	3779	—	9,7	78,93	307,1	—	656
44.	0,03713	0,03793	—	10,1	79,03	307,8	—	0,619

Ordonnons ces résultats d'après les longueurs d'onde :

λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$
0,656	364	0,555	520	0,486	674	0,431	887
656	360	555	518	486	678	431	889
656	357	555	520	486	687	423	908
656	357	555	521	486	684	423	925
619	409	527	584	454	792	423	924
619	411	527	581	454	790	0,423	928
619	403	527	574	454	786		
589	461	517	605	431	884		
589	459	517	598	431	877		
589	454	0,517	605	0,431	883		
589	466						

De ces nombres nous déduisons comme antérienrement les formules d'interpolation:

Hydrogène (85,0 kg., 9°5).

(I) $$R \,.\, 10^6 = \frac{138,8}{\lambda} + \frac{45,19}{\lambda^3} = \frac{138,8}{\lambda}\left(1 + \frac{0,325}{\lambda^2}\right)$$

Err. prob. 2,9 0,66

(II) $$R \,.\, 10^6 = \frac{151,5}{\lambda^2} + \frac{2,38}{\lambda^4} = \frac{151,5}{\lambda^2}\left(1 + \frac{0,0157}{\lambda^2}\right)$$

Err. prob. 0,8 0,18

λ	$R.10^6$ observé.	p	Δ_I	Δ_{II}
0,656	359	4	13	6
619	408	3	6	4
89	460	4	—3	—3
555	520	4	—6	—3
527	580	3	—8	—4
517	603	3	—8	—3
486	681	4	—2	3
454	789	3	—1	2
431	884	5	2	0
423	921	4	4	0

Comme erreur probable d'une observation ayant l'unité de poids nous trouvons $r_I = 6{,}9$, $r_{II} = 4{,}7$; de sorte qu'ici c'est la deuxième formule qui convient le mieux.

VI. Acide carbonique.

Ici encore nous nous sommes servi du produit commercial. Les rotations sont beaucoup plus fortes que pour les gaz précédents; pour des mesures convenables nous devions donc ou bien employer des courants plus faibles, ou bien opérer à des pressions moins élevées.

La seconde des deux circonstances nous a paru la plus avantageuse. Dès que la pression s'approchait de 30 atm., le gaz devenait excessivement sensible à des variations de température, de sorte que des changements presque inévitables déformaient l'image de la fente, et empêchaient les observations d'être précises. Nous nous sommes donc arrêté à des pressions de 20 à 25 atm., ce qui avait il est vrai l'inconvénient que les lectures au manomètre n'avaient plus la même précision relative que dans les cas précédents. Au point de vue de la précision les mesures avec l'acide carbonique sont inférieures aux autres. Comme en outre la discussion détaillée de la précision des mesures nous apprendra l'insuffisance évidente des mesures de la pression dans ce cas, nous avons l'intention de répéter ces observations en nous servant d'un manomètre plus précis, calibré au moyen du manomètre à air libre de M. Kamerlingh Onnes [1]), et les suivantes doivent être considérées comme préliminaires.

Les observations ont été faites avec du gaz pris de deux cylindres différents. Dans le premier cylindre (acide A) la pipette de Hempel ne décelait aucune impureté. Toutefois comme ce cylindre ne contenait plus que peu de gaz, un petit nombre seulement d'observations ont pu être faites avec ce gaz. L'autre gaz (acide B) était moins pur. Nous donnerons séparément les observations avec les deux espèces de gaz.

Dans les deux cas le facteur de réduction était donné par la formule

$$C = 303{,}8 + 1{,}20\,(t_s - 18{,}0) - 0{,}983\,(t_g - 12{,}0).$$

---

[1]) *Zittingsversl. Kon. Akad.* 1898/99 p. 176; *Comm. Phys. Lab.* Leiden N° 44.

Le coëfficient de pression varie beaucoup avec la pression. Nous l'avons calculé d'après une formule indiquée par WÜLLNER [1]); il sert à réduire les observations à 6°,5.

p en atm.	a_p	p en atm.	a_p
17,5	0,0046	27,5	0,0055
20,0	48	30,0	58
22,5	50	32,5	61
25,0	52	35,0	64

Pour les réductions ultérieures nous avons opéré un peu autrement que pour les gaz précédents. ANDREWS [2]) a déterminé les densités de l'acide carbonique sous diverses pressions à 6°,5. De ces déterminations nous déduisons les densités suivantes, où nous avons pris comme unité celle du gaz à 6°,5 et sous 1 atm. de pression:

p en atm.	d	p en atm.	d
18,0	20,4	27,0	33,0
19,0	21,6	28,0	34,5
20,0	22,9	29,0	36,2
21,0	24,2	30,0	37,8
22,0	25,6	31,0	39,5
23,0	27,0	32,0	41,3
24,0	28,5	33,0	43,1
25,0	29,9	34,0	44,9
26,0	31,4	35,0	46,7

Les valeurs de L ont été divisées par ces densités. R représente donc la constante de rotation à 6°,5 et sous 1 atm. de pression.

[1]) *Lehrbuch der Experimentalphysik* III, p. 116 (4e édition).

[2]) *Phil. Trans.*, 1876 II, p. 438. Table XIV.

Observations au moyen de l'acide A.

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^8$	λ
4 avril 1895. $A = 157,3$.								
1.	0,03745	0,03726	0,03735	6,5	19,93	304,3	1751	0,423
2.	2441	2451	2446	6,4	19,93	303,3	1143	517
3.	2071	2078	2074	6,4	24,73	302,3	751	631
4.	3970	3956	3963	6,4	24,73	302,2	1434	461
5.	2402	2392	2397	6,4	24,73	301,9	867	588
6.	2699	2726	2712	6,4	24,73	301,7	980	556
7.	3416	3436	3426	6,5	24,73	301,4	1237	498
8.	4505	4508	4506	6,5	24,73	301,2	1625	434
9.	0,04234	0,04260	0,04247	6,5	24,73	301,0	1531	0,446
5 avril. $A = 157,3$.								
10.	0,01800	0,01811	0,01805	6,5	23,83	304,1	686	0,656
11.	2256	2246	2251	6,5	23,73	302,8	856	589
12.	1755	1774	(1764)	6,5	23,73	302,7	670	656
13.	3377	3382	3379	6,5	23,73	302,6	1284	486
14.	0,04247	0,04308	(0,04277)	6,6	23,73	302,1	1621	0,431

Observations au moyen de l'acide B.

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^8$	λ
1 avril. $A = 157,3$.								
1.	0,03743	0,03722	0,03732	6,2	20,33	302,2	1699	0,423
2.	2460	2476	2468	6,2	20,33	301,8	1122	517
3.	1481	1467	1474	6,2	20,33	301,6	670	656
9 avril. $A = 157,3$.								
4.	—	5399	—	7,1	27,43	303,1	—	423
5.	4810	4800	4805	7,2	24,93	301,8	1724	423
6.	4556	4581	4568	7,3	24,93	301,6	1638	432
7.	1850	1894	—	7,3	24,93	301,4	—	656
8.	2396	2384	2390	7,4	24,93	301,2	856	587
9.	3033	3021	3027	7,4	24,93	301,1	1084	526
10.	0,03567	0,03551	0,03559	7,4	24,93	300,7	1273	0,486

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^3$	λ
11 avril. $A = 157,3$.								
11.	0,01824	0,01823	0,01823	7,6	24,43	303,8	678	0,656
12.	2316	2327	2321	7,7	24,43	303,7	862	589
13.	2897	2882	2889	7,8	24,43	303,7	1077	527
14.	3029	3026	3027	7,5	24,43	302,2	1119	517
15.	3433	3451	3442	7,6	24,43	301,9	1271	486
16.	4441	4440	4440	7,7	24,43	301,3	1637	431
17.	4396	4370	4383	7,6	24,53	301,0	1603	431
18.	4610	4670	4640	7,7	24,53	301,1	1709	423
19.	3444	3487	3465	7,6	24,53	300,9	1266	486
20.	3056	3089	3072	7,5	24,53	300,3	1121	517
21.	2316	2326	2321	7,5	24,53	300,0	846	589
22.	0,01836	0,01855	0,01845	7,6	24,53	299,8	672	0,656
17 avril. $A = 157,3$.								
23.	0,01881	0,01898	0,01889	8,1	25,63	305,0	666	0,656
24.	2442	2442	2442	8,1	25,63	304,7	861	589
25.	3052	3064	3058	8,1	25,63	304,2	1076	527
26.	3195	3219	3207	8,2	25,63	303,9	1127	517
27.	3617	3624	3620	8,3	25,63	303,7	1271	486
28.	4694	4689	4691	8,3	25,63	303,3	1646	431
29.	3668	3684	3676	8,2	25,63	302,1	1284	486
30.	4901	4911	4906	8,4	25,73	301,7	1701	423
31.	4924	4846	(4885)	8,4	25,73	301,5	1692	423
32.	4395	4378	4386	8,5	25,73	301,3	1529	446
33.	0,04042	0,04062	0,04052	8,7	25,73	301,0	1411	0,463

Classant d'après les longueurs d'onde il vient:

Acide A.

λ	$R.10^3$	λ	$R.10^3$
0,423	1751	0,556	980
431	1621	588	867
434	1625	589	856
446	1531	631	751
461	1434	656	686
486	1284	0,656	670
498	1237		
0,517	1143		

Acide B.

λ	$R.10^8$	λ	$R.10^8$	λ	$R.10^8$	λ	$R.10^8$	λ	$R.10^8$
0,423	1699	0,431	1646	0,486	1271	0,527	1077	0,656	678
423	1724	432	1638	486	1284	527	1076	656	672
423	1709	446	1529	517	1122	587	856	0,656	666
423	1701	463	1411	517	1119	589	862		
423	1692	486	1273	517	1121	589	846		
431	1637	486	1271	517	1127	589	861		
0,431	1603	0,486	1266	0,526	1084	0,656	670		

Le calcul des formules d'interpolation donne

Acide A (1 atm., 6°,5)

$$\text{(I)} \qquad R \,.\, 10^8 = \frac{265{,}1}{\lambda} + \frac{83{,}72}{\lambda^3} = \frac{265{,}1}{\lambda}\left(1 + \frac{0{,}316}{\lambda^2}\right)$$

Err. prob. 7,8 1,80

$$\text{(II)} \qquad R \,.\, 10^8 = \frac{289{,}7}{\lambda^2} + \frac{3{,}30}{\lambda^4} = \frac{289{,}7}{\lambda^2}\left(1 + \frac{0{,}0114}{\lambda^2}\right)$$

Err. prob. 3,8 0,80

Comparons les formules avec les observations :

λ	$R.10^8$ obs.	p	Δ_I	Δ_{II}
0,423	1751	1	—19	—29
0,4325	1623	2	24	20
0,446	1531	1	7	8
0,461	1434	1	—5	2
0,486	1284	1	—9	2
0,498	1237	1	—27	—25
0,517	1143	1	—25	—13
0,556	980	1	—16	—9
0,5885	861	2	0	3
0,631	751	1	2	—3
0,656	678	2	23	13

Nous trouvons comme erreur probable d'une observation ayant l'unité de poids $r_I = 14{,}7$, $r_{II} = 12{,}2$.

Acide B (1 atm. 6°,5)

(I) $$R \,.\, 10^3 = \frac{266{,}9}{\lambda} + \frac{81{,}82}{\lambda^3}$$

Err. prob. 6,9 1,54

(II) $$R \,.\, 10^3 = \frac{286{,}2}{\lambda^2} + \frac{3{,}35}{\lambda^4}$$

Err. prob. 1,7 0,35

Comparons avec les observations :

λ	$R.10^3$ obs.	p	Δ_I	Δ_{II}
0,423	1705	5	7	—1
0,431	1631	4	10	7
0,446	1529	1	—8	—6
0,463	1411	1	—10	—3
0,486	1273	5	—11	—2
0,517	1122	4	—14	—4
0,527	1079	3	—13	—6
0,588	856	4	1	0
0,656	671	4	25	12

L'erreur probable d'une observation ayant l'unité de poids est

$$r_I = 18{,}4 \qquad r_{II} = 8{,}1.$$

Le gaz contenait 96,75% d'acide carbonique. Si nous considérons le reste, qui ne contenait pas d'oxygène, comme de l'azote, et si comme antérieurement nous représentons par r, r_{CO_2} et r_n les rotations du mélange, de l'acide pur et de l'azote, sous 1 atm. et à 6°,5, nous trouvons

$$r = 0{,}9675\, r_{CO_2} + 0{,}0325\, r_n$$
$$r_{CO_2} = r + 0{,}0336\,(r - r_n).$$

Continuant les calculs comme plus haut nous trouvons, posant $r_{CO_2} = R$:

Acide B, pur, 1 atm., 6°,5.

(I) $$R \,.\, 10^3 = \frac{269{,}6}{\lambda} + \frac{82{,}75}{\lambda^3} = \frac{269{,}6}{\lambda}\left(1 + \frac{0{,}307}{\lambda^2}\right)$$

$$\text{(II)} \qquad R \,.\, 10^3 = \frac{289{,}2}{\lambda^2} + \frac{3{,}40}{\lambda^4} = \frac{289{,}2}{\lambda^2}\left(1 + \frac{0{,}0118}{\lambda^2}\right).$$

Attribuons maintenant à chacune des deux formules un poids égal au nombre des observations d'où elles sont déduites, et réunissons les deux formules en une seule. Nous trouvons ainsi:

Acide carbonique, 1 atm., 6°,5

$$\text{(I)} \qquad R \,.\, 10^3 = \frac{268{,}2}{\lambda} + \frac{83{,}05}{\lambda^3} = \frac{268{,}2}{\lambda}\left(1 + \frac{0{,}310}{\lambda^2}\right)$$

$$\text{(II)} \qquad R \,.\, 10^3 = \frac{289{,}4}{\lambda^2} + \frac{3{,}37}{\lambda^4} = \frac{289{,}4}{\lambda^2}\left(1 + \frac{0{,}0116}{\lambda^2}\right).$$

Ici encore c'est la formule (II) qui convient le mieux.

VII. Protoxyde d'azote.

Ce gaz aussi a été livré par la firme Orchard à Londres. Les observations présentèrent les mêmes difficultés qu'avec l'acide carbonique; ici encore nous n'avons pu opérer qu'avec des pressions relativement faibles, de 26 à 34 kg., ce qui diminuait la précision des mesures. Ces observations, préliminaires aussi, seront reprises plus tard.

Quelques analyses faites par combinaison avec l'hydrogène dans une pipette à explosion [1]) ont fourni pour pureté 95,0%.

Pour C nous avons trouvé

$$C = 301{,}5 + 1{,}20\,(t_s - 16{,}0) - 1{,}056\,(t_g - 20{,}0).$$

Le calcul des densités présentait ici quelques difficultés vu le manque de connaissance d'un nombre suffisant d'isothermes. Nous les déduirons des isothermes de l'acide carbonique par l'application de la loi des états correspondants.

Soient T_1, T_1, d_1 la température absolue, la pression et la densité du protoxyde d'azote; T_2, p_2, d_2, les mêmes grandeurs pour l'acide carbonique; si les deux états sont correspondants on a

---

[1]) Hempel, Gasanalytische Methoden, p. 101.

$$\frac{T_1}{T_2} = l, \quad \frac{p_1}{p_2} = m, \quad \frac{d_1}{d_2} = n,$$

l, m, n étant des constantes.

Si nous voulons réduire toutes les observations avec le protoxyde d'azote à une densité moyenne d_{01}, nous devons tout multiplier par

$$\frac{d_{01}}{d_1} = \frac{d_{02}}{d_2},$$

d_{02} étant la densité de l'acide carbonique dans l'état correspondant. Ce facteur s'obtient de la façon suivante. Les constantes l et m se déduisent des température et pression critiques; il est donc possible de calculer les valeurs de T_2 et p_2 qui correspondent à T_1 et p_1. Les isothermes de l'acide carbonique nous donnent ensuite les d_2 dont nous prendrons la moyenne pour d_{02}. Nous pouvons donc calculer le facteurs $\frac{d_{02}}{d_2}$ et faire la réduction désirée, même sans connaître la valeur absolue de d_1. Il est facile de trouver ensuite un système de valeurs T_{02}, p_{02} relatif à d_{02} et les valeurs correspondantes T_{01}, p_{01}.

D'après M. Amagat [1]) l'état critique de l'acide carbonique est défini par

$$\tau_2 = 31^\circ,3 + 273^\circ,0 \qquad \pi_2 = 72,9 \text{ atm.}$$

Les éléments de l'état critique du protoxyde d'azote ont été déterminés par M. Kuenen [2]):

$$\tau_1 = 36^\circ,1 + 273^\circ,0 \qquad \pi_1 = 71,9 \text{ atm.},$$

de sorte que

$$l = \frac{309,1}{304,3} = 1,0158 \qquad m = \frac{71,9}{72,9} = 0,986.$$

Au moyen de ces nombres nous calculons pour chaque observation les valeurs t_2 et p_2 qui correspondent à t_1 et p_1, et le d_2 de la même façon que nous l'avons fait plus haut pour l'acide carbonique. Comme

---

[1]) *Phys. Rev.* 2, p. 37 (1892).

[2]) *Arch. Néerl.*(2) I p. 30; *Comm. Phys. Lab. Leiden.* N°. 16, p. 13.

moyenne des densités nous avons trouvé $d_{02} = 39,3$, et le facteur cherché est donc $\frac{39,3}{d_2}$.

A $d_{02} = 39,3$, $T_{02} = 273° + 6°,5$, $p_{02} = 30,9$ atm. correspondent $T_{01} = 283,9$, $p_{01} = 30,5$, de sorte que les observations sont réduites à 10°,9 et à 30,5 atm.

Observations à l'aide du protoxyde d'azote.

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ
6 juin 1895. $A = 156,3$.								
1.	0,02952	0,02950	0,02951	14,7	26,03	303,3	369	0,486
2.	3334	3318	3326	15,0	26,03	303,1	416	451
3.	3663	3683	3673	15,2	26,03	302,9	459	431
4.	3840	3828	3834	15,3	26,03	302,5	478	423
5.	2548	2548	2548	15,4	26,03	302,2	319	517
6.	2450	2450	2450	15,4	26,03	302,1	306	527
7.	0,01799	0,01817	0,01808	15,5	30,03	301,4	188	0,656
7 juin. $A = 156,3$.								
8.	0,02048	0,02062	0,02055	15,2	30,03	302,9	210	0,619
9.	1824	1805	(1814)	15,3	30,03	302,9	(190)	656
10.	2320	2301	2310	15,4	30,03	302,7	242	589
11.	2602	2602	2602	15,4	30,03	302,5	272	555
12.	2915	2926	2920	15,4	30,03	302,0	305	527
13.	4429	4408	4418	15,5	30,03	302,0	461	431
14.	4588	4549	4568	15,6	30,03	301,8	479	423
15.	3936	3939	3937	15,6	30,03	301,3	412	454
16.	3457	3454	3455	15,6	30,03	300,7	361	486
17.	0,03063	0,03040	0,03051	15,6	30,03	300,9	319	0,517
10 juin. $A = 156,3$.								
18.	0,04620	0,04606	0,04613	16,1	30,03	302,3	485	0,423
19.	4393	4378	4385	16,2	30,03	302,4	462	431
20.	4698	4692	4695	16,2	34,33	301,9	411	455
21.	4100	4084	4092	16,3	34,33	301,2	357	487
22.	3865	3849	3857	16,4	34,33	300,7	338	504
23.	2248	2235	2241	16,3	34,33	300,5	194	656
24.	2555	2471	—	16,4	34,33	300,4	—	619
25.	2756	2782	2769	16,5	34,33	300,2	242	589
26.	2976	3000	2988	16,5	34,33	300,3	261	565
27.	0,03460	0,03457	0,03458	16,6	34,33	300,0	302	0,527

	L_1	L_2	L	t_{gaz}	p en kg.	C	$R.10^6$	λ
14 juin. $A = 156,3$.								
28.	0,05324	0,05366	0,05345	15,8	33,83	304,2	480	0,423
29.	2114	2109	2111	15,6	33,93	303,8	188	656
30.	2450	2439	2444	15,8	33,93	303,8	218	618
31.	2710	2713	2711	15,9	33,93	303,4	242	589
32.	3134	3129	3131	15,9	33,93	302,9	279	551
33.	3363	3365	3364	15,8	33,93	302,4	299	529
34.	5110	5117	5113	16,0	33,93	302,2	454	431
35.	0,04787	0,04734	(0,04760)	16,0	33,93	301,9	422	0,454

Classons les observations d'après les longueurs d'onde :

λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$	λ	$R.10^6$
0,423	478	0,517	319	0,656	188
423	479	517	319	656	(190)
423	485	527	306	656	194
423	480	527	305	0,656	188
431	459	527	302		
431	461	529	299		
431	462	551	279		
431	454	555	272		
451	416	565	261		
454	412	589	242		
454	422	589	242		
455	411	589	242		
486	369	618	218		
486	361	0,619	210		
487	357				
0,504	338				

Si nous réunissons de nouveau les observations relatives à des longueurs d'onde peu différentes nous obtenons les formules d'interpolation.

Protoxyde d'azote (30,5 atm., 10°,9)

$$(1) \qquad R \,.\, 10^6 = \frac{75,85}{\lambda} + \frac{22,95}{\lambda^3} = \frac{75,85}{\lambda}\left(1 + \frac{0,303}{\lambda^2}\right)$$

Err. prob. 1,90 0,43

$$\text{(II)} \qquad R \,.\, 10^6 = \frac{81{,}26}{\lambda^2} + \frac{0{,}820}{\lambda^4} = \frac{81{,}26}{\lambda^2}\left(1 + \frac{0{,}0101}{\lambda^2}\right)$$

Err. prob. 0,56 0,120

λ	$R.10^6$	p	Δ_I	Δ_{II}
0,423	480	4	3	0
431	459	4	4	2
453	415	4	—1	0
486	362	3	—6	—3
504	338	1	—8	—6
517	319	2	—6	—4
527	303	4	—2	0
553	275	2	—2	—1
565	261	1	1	1
589	242	3	—1	—1
618	214	2	6	4
0,656	190	4	7	3

Les erreurs probables d'une observation ayant l'unité de poids deviennent $r_I = 5{,}4$, $r_{II} = 3{,}0$. Encore une fois c'est la formule (II) qui donne le plus parfait accord.

VIII. Eau.

Les mesures de la rotation magnétique de l'eau, entreprises pour contrôler la précision de la méthode, exigeaient quelques changements dans les appareils. Pour effectuer le remplissage le tube *e* (fig. 6) aboutit de l'autre côté au fond d'un flacon de Woulf, rempli d'eau distillée bouillie. Après avoir centré les nicols et ferme l'appareil, nous y avons fait le vide par la deuxième tubulure du flacon et ensuite nous avons laissé l'appareil se remplir d'eau. Le courant aimantant de 7 amp. est fourni par un accumulateur de 2 volt., et le shunt du galvanomètre a été modifié et approprié à cette faible intensité. Nous avons toujours visé la raie *D* du sodium, en répandant du sel de cuisine sur les charbons de la lampe à arc.

Pour ce qui regarde l'ordre des pointages et des lectures ainsi que pour les calculs, nous avons suivi entièrement la même méthode que

pour les gaz. Pour le coëfficient de réduction du galvanomètre nous avons trouvé $C = 5393$.

Eau ($t_0 = 13°,0$)

	L_1	L_2	L	R
19 mai 1896. $A = 159,1$.				
1.	0,07178	0,07228	0,07203	0′,01302
2.	7208	7219	7213	1303
3.	7196	7211	7203	1302
4.	0,07175	0,07208	0,07191	0′,01300
				moyenne 0′,01302

Si nous nous servons du coëfficient de température déterminé par MM. Rodger et Watson [1]), nous trouvons pour la constante de rotation magnétique de l'eau à 0°

$$R_0 = 0',01303.$$

Si nous comparons ce résultat avec ceux d'autres expérimentateurs, nous trouvons

Arons [2]) 0′,01298
Quincke [3]) 0′,01418
Rodger et Watson [4]) 0′,01311

L'accord est comme on le voit très satisfaisant.

IX. Précision des mesures.

Pour bien juger du bon accord entre les formules d'interpolation et les observations, il nous faut connaître le degré de précision de ces dernières. A cet effet nous devons chercher quelles erreurs peuvent être commises sur les différentes quantités d'où dépend la constante R, afin

[1]) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 19, p. 323.
[2]) *Wied. Ann.* 24, p. 161 (1885).
[3]) *Wied. Ann.* 24, p. 606 (1885).
[4]) *Loc. cit.*

de déduire de là une valeur pour l'erreur probable, que nous pouvons alors comparer aux erreurs Δ_I et Δ_{II} d'une observation de l'unité de poids, données par les formules d'interpolation.

Nous calculons R au moyen de la formule :

$$R = \frac{K}{A} LC \frac{d_0}{d}$$

(voir p. 329). L'erreur probable de R est donc

$$\Delta R = R \sqrt{\left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2}.$$

Une erreur de d_0 influencerait également toutes les mesures avec un même gaz. Elle n'a pas de rapport avec l'accord des formules et des observations et peut pour cette raison rester ici hors de considération.

La quantité K est déduite de

$$K = \frac{180 \times 60}{2\pi\Phi\sigma},$$

où Φ est la différence des potentiels magnétiques aux extrémités du tube d'observation, par unité *C. G. S.*, et σ le facteur de réduction de la boussole des tangentes. Nous avons donc

$$\frac{\Delta K}{K} = \sqrt{\left(\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)^2}.$$

Nous allons calculer successivement tous les termes.

La grandeur Φ est déduite du nombre de tours du fil. Comme ce nombre a été soigneusement compté il ne sera guère nécessaire de lui attribuer une erreur. Le terme de correction, introduit pour tenir compte de la longueur limitée des bobines, est également connue à un degré dépassant de beaucoup l'exactitude des autres mesures. Une autre cause d'erreur dans l'évaluation de Φ pourrait provenir des imperfections dans l'isolement du fil ; ces imperfections auraient pour conséquence que le courant ne traverserait pas le fil dans toute sa longueur. Des mesures de résistance ont rendu une pareille erreur peu probable, et comme d'ailleurs elle serait difficile à évaluer, nous n'en tiendrons pas compte. Nous poserons donc $\frac{\Delta\Phi}{\Phi} = 0$.

Le nombre σ a été déduit d'une série de déterminations qui ont fourni comme valeur moyenne 7,067 avec une erreur probable de 0,005; de sorte que

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{0,005}{7,067} = 0,0007.$$

Pour L nous avons pris

$$L = \frac{k_1 - k_2}{a_1 + a_2},$$

k_1 et k_2 étant des lectures des positions des nicols, a_1 et a_2 des lectures au galvanomètre.

On peut juger de la précision avec laquelle nous obtenons cette quantité en comparant les deux valeurs qui résultent des quatre séries de lectures relatives à une même longueur d'onde. Comme la différence de ces deux valeurs n'atteint que dans quelques cas seulement 0,01, nous poserons $\frac{\Delta L}{L} = 0,01$.

En cherchant la cause de cette erreur, et sa relation avec celles des k et des a, il nous faut distinguer entre erreurs de pointage et erreurs de lecture. Or nous verrons que l'erreur de L doit être attribuée presqu'entièrement à celles de pointage. Rappelons en effet que l'erreur de lecture de k peut être estimée à 0,1 mm. (voir page 302), ce qui donnerait pour $k_1 - k_2$ une erreur de 0,14 mm. Prenant pour $k_1 - k_2$ une valeur moyenne de 400 mm., l'erreur probable relative de L par cette cause seule serait 0,00035. En outre l'erreur relative de lecture $\frac{\Delta a}{a}$ peut être prise égale à 0,002 (voir page 305), de sorte que celle de $a_1 + a_2$ deviendrait 0,003. Si l'on compare ces valeurs à l'erreur de L déduite des résultats, on voit que les erreurs de lecture jouent ici un rôle peu important.

En dehors des erreurs de pointage de la bande noire, nous pouvons signaler encore quelques autres causes d'erreurs qui ont une influence sur L. D'abord dans l'intervalle de temps qui s'écoule entre la mise au point de la bande et la lecture du galvanomètre le courant peut avoir changé un peu, malgré toutes les précautions que l'on a prises pour obtenir une marche régulière de la dynamo. L'erreur due à cette cause ne peut plus être évaluée une fois les mesures terminées.

Un déplacement du spectre pendant les lectures des séries pour une même longueur d'onde serait aussi une cause d'erreur pour L. Si ce déplacement est continu, et toujours dans le même sens, on s'en apercevra par le pointage sur les points fixes du spectre au commencement et à la fin de ces séries. Là où un tel déplacement était sensible nous avons pris des moyennes; il était d'ailleurs toujours très petit. Un déplacement oscillant pourrait échapper aux observations, mais l'existence d'un tel déplacement est peu probable, puisqu'il trouve le plus souvent sa cause dans un échauffement lent du gaz, et cette cause agit toujours dans le même sens. D'ailleurs, dans les pointages sur les raies de Fraunhofer, ce cas n'a jamais été observé. Des déplacements par suite de la rotation des nicols sont peu probables vu la faible valeur des rotations; l'expérience prouvait du reste qu'ils n'existaient pas.

Poursuivons maintenant la discussion des erreurs, et considérons la quantité $C = \frac{a}{tg\, a}$ (voir page 312), déduite des comparaisons du galvanomètre avec la boussole des tangentes, et dépendante des températures du galvanomètre et du shunt. Posons encore $\frac{\Delta a}{a} = 0{,}002$ (voir page 305). La précision des mesures avec la boussole des tangentes a été discutée plus haut (voir page 307). On peut déduire des nombres donnés à ce propos que l'erreur relative de tga sera probablement inférieure à 0,001; posons donc $\frac{\Delta\, tg\, a}{tg\, a} = 0{,}001$, de sorte que $\frac{\Delta C}{C}$ deviendrait 0,0023.

La température du galvanomètre, qui est souvent incertaine, peut être considerée comme connue avec une exactitude de 0°,5, ce qui donne pour $C = 300$ une erreur relative de 0,0017. La température du shunt est beaucoup moins variable, et exacte jusqu'à 0,1°, ce qui donne une erreur négligeable vis à vis des autres. L'ensemble de toutes ces erreurs nous donne $\frac{\Delta C}{C} = 0{,}003$.

Passons à $\frac{\Delta d}{d}$. Ici il nous faut considérer séparément d'abord les gaz dits permanents, puis l'acide carbonique et le protoxyde d'azote. Chez les premiers gaz nous pouvons considérer les densités comme connues avec une précision suffisante dès qu'on connaît les pressions, dont les erreurs dépendent du manomètre employé.

Or d'après les déterminations de la Physikalisch-Technische Reichsanstalt les différences entre les lectures faites pour des pressions ascendantes et descendantes peuvent atteindre 0,5 kg. Comme pendant les observations le sens de la variation de pression est souvent incertain, nous considérerons ce chiffre comme l'erreur probable, de sorte que pour 100 kg.

$$\frac{\Delta d}{d} = 0{,}005$$

pour les gaz dits permanents.

Quant aux deux autres gaz, je me suis servi pour eux d'une pression beaucoup plus faible, 30 kg. en moyenne, de sorte que l'erreur relative des pressions devient ici $\frac{0{,}5}{30} = 0{,}017$, à laquelle on devrait pour $\frac{\Delta d}{d}$ ajouter encore l'erreur commise en passant des pressions aux densités.

La température du gaz est celle du courant d'eau froide qui circule autour du tube d'observation; cette température est assez constante. Si nous admettons ici une précision du 0°,2, nous trouvons une erreur probable qui est négligeable par rapport à celle de la pression.

Il nous reste encore à chercher la précision de A. La distance A se compose de deux parties (LM et MN, fig. 1), et il existe toujours quelque incertitude relativement au point du miroir M d'où les distances sont déterminées. Or, nous exagérons certainement l'erreur en posant $\Delta A = 5$ mm., donc nous avons tout au plus

$$\frac{\Delta A}{A} = 0{,}003.$$

Nous trouvons ainsi pour erreur probable de R

$$\Delta R = R\sqrt{\left(\frac{\Delta K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2}$$
$$= R\sqrt{0{,}0005^2 + 0{,}01^2 + 0{,}003^2 + 0{,}005^2 + 0{,}003^2}$$
$$= 0{,}012\ R$$

pour les gaz dits permanents, et

$$\Delta R = R\sqrt{0{,}0005^2 + 0{,}01^2 + 0{,}003^2 + 0{,}017^2 + 0{,}003^2}$$
$$= 0{,}02\ R$$

pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote.

Pour l'oxygène nous aurions donc sur R une erreur probable de $6{,}10^{-6}$ dans le rouge et $11{,}10^{-6}$ dans le violet. Les différences Δ_I et Δ_{II} dépendent en outre de l'exactitude avec laquelle λ est déterminé. Mais sans devoir faire de nouveaux calculs, nous voyons déjà que les différences trouvées entre Δ_I et Δ_{IIb} sont plus petites que les erreurs ainsi calculées, de sorte que l'accord entre les formules d'interpolation et les observations peut être considéré comme satisfaisant.

La même remarque peut être faite pour la plupart des autres gaz permanents.

Pour l'acide carbonique l'étude des erreurs nous donne $\Delta R = 14{,}10^{-6}$ dans le rouge, et $34{,}10^{-6}$ dans le violet. Les erreurs probables d'une observation ayant l'unité de poids sont toujours plus petites, de sorte que l'accord des formules d'interpolation est encore satisfaisant. Nous avons déjà dit plus haut (voir page 356), et nous le voyons ici clairement, que la précision des mesures des pressions est insuffisante, puisque la valeur $\frac{\Delta d}{d}$ est trop grande.

La discussion pour le protoxyde d'azote donne le même résultat.

Enfin il nous faut signaler encore une autre cause d'erreur, à laquelle tous les résultats sont sujets, et qui provient de ce que l'intensité de la lumière n'est pas la même des deux côtés d'une bande noire. Il suit de là que le milieu de la bande ne représente pas exactement l'extinction complète du rayon et que l'observation correspond à proprement parler à une longueur d'onde plus rapprochée de la région la plus éclairée du spectre. Cette cause d'erreur, une véritable erreur de méthode, a souvent été remarquée; on la réduit de beaucoup en faisant en sorte que la bande ne soit pas trop large. Il serait trop difficile d'en tenir compte.

X. Résultats.

Des mesures ont été faites pour déterminer les constantes de rotation magnétique de l'oxygène, de l'azote, de l'air et d'autres mélanges des deux premiers gaz, de l'hydrogène, de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote pour des couleurs différentes du spectre visible, et de l'eau pour

la raie D [1]). Ces constantes peuvent être représentées, à un degré d'approximation suffisamment grand par des formules d'interpolation de la forme

$$\text{(I)} \qquad R = \frac{c_1}{\lambda} + \frac{c_3}{\lambda^3} \qquad = \frac{c_1}{\lambda}\left(1 + \frac{d_1}{\lambda^2}\right)$$

ou

$$\text{(II)} \qquad R = \frac{c_2}{\lambda^2} + \frac{c_4}{\lambda^4}\left(+ \frac{c_6}{\lambda^6}\right) = \frac{c_2}{\lambda^2}\left(1 + \frac{d_2}{\lambda^2}\right).$$

Afin de pouvoir juger de l'accord des formules avec les observations nous avons calculé les erreurs probables d'une observation ayant l'unité de poids. Dans le tableau suivant on trouve réunies dans les deux premières colonnes les erreurs pour les formules (I) et (II). Dans la formule (II) nous avons pris *trois* termes chez l'oxygène et ses mélanges, et *deux* termes chez les autres gaz. Les erreurs se rapportent aux constantes de rotation, exprimées en minutes, multipliées par 10^6, et à la pression et la température des observations.

Erreurs probables.

	(I).	(II).	(III).
Oxygène	5,8	5,4	5,0
Mélange à 87,8 % O.	6,9	7,8	
„ 26,0 % O.	3,9	3,0	
Air	3,2	2,7	4,4
Azote	9,8	7,4	7,7
Hydrogène	8,9	4,7	1,2
Acide carbonique A	0,147	0,122	0,106
„ „ B	0,184	0,081	0,047
Protoxyde d'azote	5,4	3,0	2,2

Un examen des erreurs qu'on peut attendre d'après la discussion des différentes lectures et des pointages donne dans tous les cas un nombre plus grand que ceux du tableau précédent. L'accord est donc satisfaisant. Le tableau nous apprend que pour tous les gaz sauf l'oxygène et les mélanges contenant ce gaz la forme (II), avec deux termes, est préférable à la forme (I). Pour l'oxygène et ses mélanges, au contraire,

[1]) Des communications préliminaires sur ce travail se trouvent:

1. *Zittingsversl. K. Akad. Amst.* 1893/94, p. 31; *Com. Phys. Lab. Leiden*, N°. 7;
2. „ „ „ „ 1894/95, „ 230, „ „ „ „ „ 15;
3, 4. „ „ „ „ 1895/96, „ 294 et 317, „ „ „ „ „ 24;
5, 6. „ „ „ „ 1896/97, „ 131 „ 132, „ „ „ „ „ 31;
7. „ „ „ „ 1898/99, „ 289, „ „ „ „ „ 46.

comme la forme (II) ne donne un accord satisfaisant que si l'on introduit un troisième terme, il faut préférer la forme (I). Toutefois il ne faut pas conclure que les formules ci-dessus, dont la forme est déduite de considérations théoriques, sont les meilleures possibles quant à l'accord avec les observations. En effet si nous calculons par exemple des formules d'une troisième forme

$$\text{(III)} \qquad R = a + \frac{b}{\lambda^2} = a\left(1 + \frac{d_3}{\lambda^2}\right)$$

on trouve les erreurs de la troisième colonne du tableau précédent, qui sont en général plus petites que les autres.

Après avoir apporté des corrections pour les impuretés, aussi parfaitement que possible, on trouve les formules d'interpolation dont les coëfficients sont donnés dans le tableau suivant, R étant exprimé en minutes et multiplié par 10^6, λ en $\mu\mu$ [1]).

	Oxygène.	Mélange 87,8 % O.	Mélange 26,0 % O.	Air	Azote.	Hydrogène.	Acide carb.	Protox. d'azote.
p	100 kg.	100 kg.	100 kg.	100 kg.	100 kg.	85,0 kg.	1 atm.	30,5 atm.
t	7°,0.	17°,0.	17°,6.	13°,0.	14°,0.	9°,5.	6°,5.	10°,9.
c_1	272,2	240,6	200,7	191,5	171,2	138,8	2,682	75,85
c_3	19,15	23,30	40,93	46,19	52,86	45,19	0,8305	22,95
d_1	0,0704	0,097	0,204	0,241	0,309	0,325	0,310	0,303
c_2	296,7	249,1	210,1	216,3	183,6	151,5	2,894	81,26
c_4	—48,03	—30,57	—7,71	—12,57	2,27	2,38	0,0337	0,820
c_6	4,294	2,521	0,805	1,410				
d_2					0,0124	0,0157	0,0116	0,0101
a	191,9			15,6	—34,7	—36,5	—55,6	—14,0
b	126,2			186,0	202,1	170,9	317,6	88,31
d_3	0,657			11,89	—5,82	—4,68	—5,72	—6,29

[1]) Les résultats donnés ici, qui se trouvent aussi dans la septième communication citée dans la note précédente, ne sont pas tout à fait les mêmes que ceux de la

Pour tous les gaz la rotation est positive, c'est à dire dans la direction du courant d'aimantation.

Si l'on exprime les constantes R en unités absolues, c'est à dire en prenant pour unité l'arc dont la longueur est égale au rayon, on trouve pour les coëfficients, qui seront alors écrits avec des accents, les valeurs suivantes, qui nous donnent $R'.10^{10}$.

	Oxygène.	Mélange. 87,8 % O.	Mélange. 26,0 % O.	Air.	Azote.	Hydrogène.	Acide carb.	Protox. d'azote.
p	100 kg.	100 kg.	100 kg.	100 kg.	100 kg.	85,0 kg.	1 atm.	30,5 atm.
t	7°,0.	17°,0.	17°,6.	13°,0.	14°,0.	9°,5.	6°,5.	10°,9.
c_1'	792	700	584	557	498	404	7,80	220,6
c_3'	55,7	67,8	119,1	134,4	153,8	131,5	2,416	66,8
d_1	0,0704	0,097	0,204	0,241	0,309	0,325	0,310	0,303
c_2'	863	725	611	629	534	441	8,42	236,4
c_4'	—139,7	—88,9	—22,43	—36,57	6,60	6,92	0,0980	2,385
c_6'	12,49	7,33	2,342	4,10				
d_2					0,0124	0,0157	0,0116	0,0101
a	558			45	—101	—106	—162	—41
b	367			541	588	497	924	257
d_3	0,657			11,89	—5,82	—4,68	—5,72	—6,29

Pour faire usage des rotations dans les calculs il avantageux d'en faire une représentation graphique. On trouve dans le tableau suivant les constantes de rotation pour quelques longueurs d'onde, calculées au

cinquième communication, parce qu'en reprenant tous les calculs je suis arrivé à des résultats quelque peu différents. Ainsi encore, pour une raison indiquée dans cette même communication, les constantes de rotation déduites immédiatement des observations, et publiées dans les troisième et quatrième communications, sont quelque peu différentes de celles calculées dans ce mémoire.

moyen des formules d'interpolation (II) qui donnent le meilleur accord avec les observations, sauf pour le mélange de 87,8% d'oxygène où pour la même raison la formule (I) est appliquée. Les constantes sont exprimées en minutes, et multipliées par 10^6.

λ	Oxygène 100 kg. 7°,0	Mélange 87,8% O. 100 kg. 17°,0	Mélange 26,0% O. 100 kg. 17°,6	Air 100 kg. 13°,0	Azote 100 kg. 14°,0	Hydrogène 85,0 kg. 9°,5	Acide carb. 1 atm. 6°,5	Protox. d'azote 30,5 atm 10°,9
0,423	908	877	1074	1062	1097	921	17,23	480
431	875	849	1033	1020	1054	884	16,56	461
454	799	779	930	914	944	791	14,83	413
486	721	698	812	797	818	684	12,86	359
517	663	634	720	707	719	600	11,30	315
527	646	616	694	682	691	576	10,86	303
555	604	570	628	618	620	517	9,75	272
589	559	522	561	553	548	456	8,62	241
619	523	487	510	504	495	412	7,78	218
0,656	484	449	457	452	439	365	6,91	193

Ces nombres, qui expriment ainsi les rotations magnétiques du plan de polarisation pour la pression et la température données et pour une différence de potentiel magnétique de 1 *C G S*, ont servi à construire les courbes de la fig. 20. Toutefois pour ne pas obtenir une figure excessivement large, on a employé pour CO_2 les nombres $\frac{1}{2}\ R.10^6$, pour N_2O les rotations $2\ R.10^6$, comme il est indiqué dans la figure.

On peut encore mieux juger de la *dispersion* des rotations en calculant le rapport entre les rotations pour les différentes longueurs d'onde et celles pour la lumière jaune du sodium, à l'exemple du tableau de la page 293. Effectuant ce calcul on trouve les résultats suivants. Dans la dernière ligne de ce tableau on trouve en outre les valeurs des pouvoirs rotatoires moléculaires $\rho = R\,\frac{m}{d}$ (voir page 348) pour la lumière du sodium, divisées par celles de l'eau ρ_0, à l'exemple de PERKIN [1]).

[1]) *J. of Chem. Soc.* 45 p. 421 (1884), et ss.

λ	Oxygène	Mélange à 87,8 % O.	Mélange à 26,0 % O.	Air	Azote	Hydrogène.	Acide carb.	Protox. d'azote
0,423	1,624	1,680	1,914	1,920	2,002	2,020	1,998	1,992
0,431	1,565	1,626	1,841	1,845	1,923	1,939	1,921	1,913
0,454	1,429	1,492	1,658	1,653	1,723	1,735	1,721	1,714
0,486	1,290	1,337	1,448	1,441	1,493	1,500	1,491	1,490
0,517	1,186	1,214	1,283	1,279	1,312	1,316	1,311	1,307
0,527	1,156	1,180	1,237	1,233	1,261	1,263	1,260	1,257
0,555	1,080	1,092	1,119	1,118	1,131	1,134	1,131	1,129
0,589	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,619	0,936	0,933	0,909	0,911	0,903	0,903	0,903	0,905
0,656	0,866	0,860	0,814	0,817	0,801	0,800	0,802	0,801
$\frac{\rho}{\rho_0} =$	0,531				0,563	0,570	0,838	0,616

Si l'on construit avec ces nombres les courbes de dispersion, on reconnaît que celles des gaz qui ne contiennent pas d'oxygène se couvrent presqu'entièrement. Dans la fig. 21 on a dessiné seulement les plus extrêmes, celles de l'hydrogène et du protoxyde d'azote et puis la courbe pour l'oxygène. Nous voyons que la dispersion de la rotation de l'oxygène et des mélanges qui le contiennent s'écarte notablement de celle des autres gaz; nous pouvons donc la considérer comme anormale. Toutefois le résultat de M. Becquerel, que la rotation serait à peu près la même pour toutes les couleurs, et même un peu plus grande pour le rouge que pour le vert, n'a pas été vérifié.

On trouve ici confirmée la relation intime de la dispersion de la rotation magnétique avec les constantes d'aimantation déjà remarquée par M. H. Becquerel [1]), et qui est déjà discutée au commencement de ce mémoire [2]). Une circonstance digne d'être remarquée est que l'ordre des gaz, rangés d'après les valeurs de d_1 et de d_2, est le même que celui d'après les constantes d'aimantation, comme nous l'apprend le tableau suivant.

[1]) *Ann. Chim. Phys.* (5), 12, p. 81 (1877).

[2]) Voir page 293.

	d_1	d_2	$Q.10^{10}$ [2])
oxygène	0,0704	—0,056 [1])	0,662
protoxyde d'azote	0,303	+0,0101	—0,158
azote	0,309	0,0124	—0,165
acide carbonique.	0,310	0,0116	—0,172
hydrogène.	0,325	0,0157	—0,176

Comme résultats accessoires citons encore la vérification de la loi des mélanges pour des mélanges d'oxygène et d'azote; et le bon accord de notre valeur de la constante de rotation magnétique de l'eau, 0′,01303 à 0°, avec les déterminations antérieures.

Nous allons maintenant comparer nos résultats à ceux des observations antérieures. Ceux de MM. Kundt et Röntgen [3]) laissent quelque incertitude au sujet de la longueur d'onde; nous admettrons $\lambda = 0,589$. Nous réduirons quelques-unes de nos observations à 1 atm. et 20°,0; et calculerons également quelques rotations trouvées par MM. Kundt et Röntgen, en prenant comme constante pour l'eau 0′,0130. Nous trouvons ainsi

$R.10^3$, 1 atm., 20°,0.

	Kundt et Röntgen.	Siertsema.
Oxygène	460	519
Azote	539	550
Air	537	546
Hydrogène	558	556

Si nous tenons compte de l'incertitude de la longueur d'onde et de

[1]) Voir la formule (II*a*) à deux termes de la page 333.

[2]) Constantes de Quincke relatives à l'air d'après Töpler et Hennig, *Wied. Ann.* 34 p. 790 (1880).

[3]) *Wied. Ann.*, 10, p. 262.

la température chez MM. KUNDT et RÖNTGEN, l'accord est très satisfaisant pour les trois derniers gaz.

Faisons de même pour les résultats de M. BECQUEREL [1]) en prenant comme constante de CS_2 0',043. Nous trouvons, pour $\lambda = 0,589$.

$R.10^3$, 1 atm., 0°,0.

	BECQUEREL.	SIERTSEMA.
Oxygène	628	561
Azote	692	594
Air	684	590
Hydrogène	—	601
Acide carbonique	1299	882
Protoxyde d'azote	1690	646

Ici l'accord laisse beaucoup à désirer. Comme les observations de M. BECQUEREL sont faites à la pression atmosphérique, ce désaccord nous mènerait au résultat que la rotation ne serait pas proportionnelle à la densité. Si en outre la loi selon laquelle la rotation dépend de la densité variait avec la longueur d'onde, le désaccord entre la dispersion rotatoire trouvée par M. BECQUEREL et la nôtre serait de même expliqué.

Pour finir nous allons encore comparer nos résultats à ceux de M. PERKIN [2]) sur la polarisation rotatoire magnétique des substances organiques. Les recherches étendues de M. PERKIN ont appris que, dans les substances organiques, on trouve d'une manière approchée le pouvoir rotatoire moléculaire d'une substance en prenant la somme des pouvoirs rotatoires des atomes constituant la molécule. Quoique cette propriété additive n'existe ici qu'à un degré bien plus faible que pour l'indice de réfraction et la dispersion ordinaire [3]), il n'est cependant pas sans utilité de comparer nos constantes avec celles que M. PERKIN a trouvées pour un atome de *O*, *N*, *H* et *C*.

---

[1]) *Ann. Chim. Phys.*, (5) 21, *p.* 363.

[2]) *J. of. Chem Soc.*, 45 *p.* 421 (1884), et ss.

[3]) Voir OSTWALD. *J. of Chem. Soc.* 59, p. 198 (1891).

Nous avons calculé plus haut les pouvoirs rotatoires moléculaires des gaz, rapportés à celui de l'eau comme unité. Nous en déduisons pour le pouvoir rotatoire d'un atome de

$$O = 0{,}265$$
$$N = 0{,}281$$
$$H = 0{,}285$$

Pour l'oxygène dans les substances organiques M. PERKIN [1]) trouve 0,194 ou 0,261 d'après les soudures, et pour l'hydrogène 0,254, donc des nombres du même ordre de grandeur. Le nombre que M. PERKIN a trouvé pour N dans les amines: 0,717, s'écarte considérablement du nôtre. Aussi la valeur pour N_2O ne se laisse-t-elle pas construire au moyen des rotations atomiques. Si dans CO_2 nous posons $C = 0{,}515$ d'après M. PERKIN, nous trouvons $O_2 = 0{,}323$, ce qui se rapproche de la valeur 0,39 trouvée par M. HINRICHS [2]) dans les acides organiques. Sauf pour l'azote et ses composés nous trouvons donc pour le pouvoir rotatoire moléculaire de nos gaz des nombres du même ordre de grandeurs que ceux qui se déduisent des rotations atomiques déterminées par M. PERKIN.

[1]) *J. of Chem. Soc.* 55 p 750, (1889).
[2]) *C. R.*, 113. p. 500 (1891).

TABLE.

Page.

PREMIÈRE PARTIE. Description de la méthode d'observation et des appareils.

I. Introduction ..... 291.
II. Méthode d'expérimentation ..... 296.
III. Tube d'observation; haute pression ..... 298.
IV. Mesure des rotations ..... 301.
V. Bobines et champ magnétique ..... 302.
VI. Mesure de l'intensité du courant; circuit ..... 305.
VII. Accessoires optiques ..... 315.
VIII. Détermination de la longueur d'onde ..... 317.

DEUXIÈME PARTIE. Mesures.

I. Introduction ..... 320.
II. Oxygène ..... 321.
III. Azote ..... 336.
IV. Mélanges d'oxygène et d'azote ..... 340.
1. Air atmosphérique ..... 340.
2. Mélange à 26,0 % d'oxygène ..... 343.
3. „ „ 87,8 % „ ..... 344.
4. Loi des mélanges ..... 348.
V. Hydrogène ..... 353.
VI. Acide carbonique ..... 356.
VII. Protoxyde d'azote ..... 362.
VIII. Eau ..... 366.
IX. Précision des mesures ..... 367.
X. Résultats ..... 372.

Quatrième Livraison.

L. H. Siertsema. — Mesures de la polarisation rotatoire de l'oxygène et d'autres gaz, dans diverses parties du spectre visible, et détermination de la constante de rotation magnétique de l'eau pour la raie *D* du sodium..... Page 291.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome II. 5e Livraison.

3940

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1899.

erses
étiq

L'ACIDE CYANHYDRIQUE CHEZ LES PRUNACÉES

PAR

A. J. VAN DE VEN.

Les belles recherches de M. Treub sur la localisation et le rôle physiologique de l'acide cyanhydrique chez le Pangium edule [1]) m'ont engagé à entreprendre une étude analogue chez les plantes de nos climats qui renferment le même principe. Je me suis adressé de préférence au laurier-cerise, que sa qualité de plante médicinale servait à recommander encore tout spécialement; et me suis proposé tout d'abord, marchant sur les traces de M. Treub, de vérifier jusqu'à quel point la localisation de l'HCN est la même chez le Pangium et chez le Prunus Laurocerasus. Je me suis abstenu de toute considération théorique, convaincu que le problème de la signification physiologique de notre acide réclame encore des recherches expérimentales bien plus étendues que celles auxquelles j'ai pu me livrer, pour sortir du stade des hypothèses plus ou moins heureuses. M. Treub a d'ailleurs magistralement montré tout le parti que l'on peut tirer dans ce sens des faits déjà mis en lumière; et quoiqu'on puisse différer d'opinion avec lui ou ne pas être entièrement convaincu par ses raisonnements, on ne peut nier qu'il n'ait fourni des arguments très sérieux en faveur du rôle qu'il veut attribuer à l'acide cyanhydrique dans la synthèse des albuminoïdes.

J'ai cru que de nouveaux éléments pour la solution future définitive du problème pourraient être fournis par des déterminations quantitatives de l'acide prussique dans diverses conditions soit naturelles soit

[1]) *Ann. Jard. bot. Buitenzorg*, volume XIII, 1896, pp. 1 ssv.

artificielles, et l'on verra en effet que ces analyses m'ont été d'une réelle utilité.

Méthodes. Les méthodes à suivre dans ces deux ordres de recherches étaient tout données. La localisation microchimique de l'acide cyanhydrique, base du travail de M. Treub, a été rendue possible grâce aux indications données par M. Greshoff à cet auteur; elle repose comme on le sait sur la transformation, dans les tissus, de l'HCN en bleu de Prusse.

Cette méthode m'a donné également avec le laurier-cerise comme avec les autres Prunacées, Pomacées, Rosacées, etc. où l'on a déjà antérieurement constaté la présence d'acide prussique, les meilleurs résultats. J'ai pu suivre à peu près textuellement les indications que l'on trouve dans l'ouvrage de M. Treub; et la seule modification, encore de peu d'importance, que j'aie dû y apporter a rapport au temps pendant lequel on laissera agir sur les objets les deux premières des solutions à employer.

On commence, appliquant la méthode Greshoff, par faire passer les coupes par une solution de potasse à 5 pour cent dans l'alcool (faisant dissoudre dans l'eau 20 pour cent de potasse, puis ajoutant à 20 volumes de ce liquide 80 volumes d'alcool à environ 90 pour 100). Or d'après M. Treub il importe surtout de ne laisser les objets *qu'un instant* dans la solution; je considérais cet instant comme quelques secondes, mais n'obtins dans mes plantes aucune réaction. Je dus prolonger l'action pendant une minute, deux minutes au maximum. Comme M. Treub, je pus constater la nécessité de se servir d'une solution froide.

La deuxième solution, dans laquelle on transporte immédiatement les objets, et qu'on a portée préalablement à l'ébullition, consiste en une solution de 2,5 pour cent de sulfate ferreux cristallisé à laquelle on ajoute 1 pour cent d'une solution de chlorure ferrique, telle que la prescrit la Pharmacopée Néerlandaise. M. Treub y laissa ses préparations de Pangium pendant cinq minutes, et en tout cas jamais moins de deux minutes. J'ai pu reconnaître qu'il était bon d'y laisser les préparations de laurier-cerise pendant un quart d'heure, en continuant de chauffer. M. Treub dit d'ailleurs qu'un séjour d'un quart d'heure dans la solution ne nuit pas non plus aux coupes de Pangiées.

Finalement on traite par un liquide contenant 20 pour 100 d'acide chlorhydrique, dans lequel on laisse les objets exactement pendant cinq minutes, sans chauffer.

Pour toutes autres précautions à prendre, je renverrai au travail de M. Treub. La raison du fait que j'ai dû prolonger l'action des deux premiers réactifs me semble pouvoir être cherchée dans l'état où l'HCN se trouve chez les Prunus; savoir sous forme de glycoside. Chez le Pangium, il n'est au contraire que lâchement combiné; et l'on peut donc aisément se figurer que l'alcali a besoin de plus de temps pour hydrolyser le glycoside que pour dégager l'acide des combinaisons instables des Pangiées.

La méthode dont j'ai fait usage pour la détermination quantitative de l'acide cyanhydrique consiste à peser celui-ci sous forme de cyanure d'argent. Si, comme chez le Pangium, l'HCN se dégageait de la plante à l'état libre, il aurait suffi de recueillir les vapeurs distillées dans une solution de nitrate d'argent.

Or chez les Prunus, la décomposition de l'amygdaline (ou de la laurocérasine) donne en majeure partie de l'acide prussique combiné à l'aldéhyde benzoïque qui prend simultanément naissance, et cette combinaison ne précipite pas avec le nitrate d'argent. Il importe donc de décomposer la cyanhydrine. J'ai cru réaliser cette condition en recueillant les vapeurs dans une solution à 10 % de KOH privée de chlorures; l'acide cyanhydrique qui y prend naissance est instantanément fixé par la potasse. Cependant une solution de KCN est toujours plus ou moins dissociée, et il n'est donc pas impossible qu'il y aurait perte d'une certaine quantité de matière; c'est pourquoi j'ai encore relié à l'appareil un petit ballon de contrôle renfermant une solution de nitrate d'argent faiblement acidulée d'acide nitrique. S'il se dégageait des traces d'HCN, elles précipiteraient immédiatement au contact de cette solution.

La distillation elle-même s'est faite dans un ballon de grande capacité, dans lequel les organes végétaux étaient mis en contact avec cinq fois leur volume d'eau distillée. Je chauffai ce ballon dans un courant de vapeur d'eau pour éviter que la matière ne vînt roussir au contact des parois du ballon.

Certaines pharmacopées recommandent, dans la préparation de l'eau de laurier-cerise, de faire macérer les feuilles pendant quelque temps

dans l'eau avant de procéder à la distillation. Cette précaution me semblait déjà a priori passablement inutile, attendu que les feuilles restent vivantes, même dans l'eau, pendant les quelques heures que dure cette macération, et qu'il n'y a aucune raison d'admettre que l'émulsine décomposerait mieux la laurocérasine dans ces conditions qu'elle ne l'aurait fait si les feuilles étaient restées sur la branche. J'ai donc en général distillé immédiatement, sans macération préalable, et ce qui semble me donner raison, c'est que quelques expériences dans lesquelles je fis macérer pendant vingt-quatre heures me donnèrent des résultats concordants avec les autres. Cette opération me semble donc probablement inoffensive, mais à coup sûr superflue. Je me suis d'ailleurs après chaque expérience assuré que l'extraction de l'HCN avait été complète. Jamais en effet je ne pus, au moyen de la réaction Greshoff, déceler des traces d'acide prussique soit dans les organes employés soit dans le liquide baignant. Et cependant je crois très peu douteux que cette réaction aurait décelé des traces de laurocérasine non décomposée. La conclusion que je suis donc forcé d'admettre est que dans les conditions où je me suis placé il y a eu décomposition complète du glycoside.

Le ballon à potasse dans lequel je recueillais les produits de la distillation et le petit ballon à nitrate d'argent y relié étaient soigneusement refroidis pendant l'opération. Quand les premières gouttelettes laiteuses d'aldéhyde benzoïque avaient fait leur apparition dans le tube abducteur du ballon renfermant les plantes, je continuais encore pendant un quart d'heure à faire passer de la vapeur d'eau; puis j'arrêtais la distillation et laissais l'appareil se refroidir. La solution alcaline de KCN était ensuite, en évitant soigneusement toute élévation de température, acidulée au moyen d'acide nitrique, et précipitée par un excès de nitrate d'argent. Le cyanure d'argent, récolté sur un filtre taré, desséché, pesé, donnait la quantité d'acide prussique.

Localisation. Des coupes des rameaux du Prunus Laurocerasus, traitées de la manière indiquée par les réactifs Greshoff, montrent toujours, à condition qu'elles ne soient pas trop minces, la coloration bleue caractéristique dans leurs couches libériennes. C'est ce que M. Treub avait également constaté chez le Pangium. Toutefois, tandis que chez cette dernière plante la moelle des rameaux montrait également un nombre assez grand de „cellules spéciales" renfermant de l'acide prussique, jamais je n'ai pu rencontrer une seule cellule pareille

dans la moelle des lauriers-cerises. Le cylindre ligneux ne renferme pas davantage d'*HCN*; il montre une coloration rouge-pourpre, qui prend naissance, à ce qu'on sait, parce que les cellules à phloroglucine réparties dans le parenchyme laissent échapper leur contenu, et que cette substance, se répandant sur la coupe, donne avec l'acide chlorhydrique de la troisième solution une coloration pourpre de toutes les parois cellulaires lignifiées.

La quantité de laurocérasine semble diminuer à mesure que les rameaux viellissent; j'obtins régulièrement la réaction la plus intense dans les rameaux verts, qui portent les feuilles de l'année courante. La teinte bleue diminue d'intensité dans les parties plus âgées, recouvertes de périderme.

La racine ne m'a jamais donné que très difficilement une réaction bien nette. Les jeunes racines surtout semblent ne renfermer que peu ou point de laurocérasine; la robuste racine primaire donna une réaction satisfaisante, et ici encore le bleu de Prusse prit naissance dans l'anneau libérien.

Les bourgeons foliaires, surtout les bourgeons terminaux, examinés au mois de mars, donnèrent une réaction très intense, sauf dans les écailles, qui se montrèrent complètement exemptes de laurocérasine.

Les feuilles, non soumises à une manipulation préalable, ne fournirent nulle trace de réaction. Je rencontrai ici les mêmes difficultés auxquelles M. Treub s'était heurté [1]); et cela n'est guère étonnant, car l'épiderme des feuilles de laurier-cerise est exceptionnellement coriace, et ne laisse pénétrer que très difficilement la solution alcoolique de potasse. J'ai donc été obligé d'avoir également recours au tour de main imaginé par M. Treub, et qui consiste à battre les feuilles à examiner au moyen d'une brosse dure, perforant ainsi l'épiderme en une multitude d'endroits. Ce qui offre de réels avantages, c'est de se servir, comme M. Greshoff voulut bien me le conseiller, d'un faisceau de fines aiguilles, qui donnent des blessures plus régulièrement espacées sans déchirer autant le limbe.

L'application des réactifs à une feuille ainsi traitée fait régulièrement apparaître sur la surface battue une multitude de petits points bleus. Ces points étaient toujours répandus sur la surface entière du limbe.

---

[1]) l. c. p. 11.

Je croyais au début que la nervure primaire était toujours exempte d'acide prussique. En effet, au début du mois de mars, malgré que j'isolai à plusieurs reprises la nervure médiane, je ne pus jamais obtenir de réaction que dans sa partie basilaire, près de l'insertion du pétiole. Je m'y pris encore, vers la même époque, d'autre manière en divisant la feuille dans le sens de la largeur en une série de bandes étroites, renfermant donc chacune une portion de la nervure médiane. Seules les bandes basilaires montrèrent après traitement une coloration bleue sur la section du pétiole.

Je fus très surpris à une époque plus avancée, tandis que les bourgeons terminaux des branches s'étaient mis à croître, de voir que les choses avaient changé de face; la réaction était précisément devenue très intense dans la nervure médiane. Ce fait concorde à présent avec ce que M. Treub a observé chez le Pangium, où d'ailleurs la réaction ne fait jamais défaut dans ce tissu. Les différences qui semblent exister chez le Prunus suivant la saison recevront tout à l'heure une confirmation intéressante de la part des résultats de l'analyse.

Les jeunes feuilles, non encore ou à peine dépliées, ne réclament pas de battage préalable. Celles qui sont encore en préfoliaison se colorent immédiatement en bleu par les réactifs, surtout quand on les a partagées en deux moitiés suivant la nervure médiane. Les feuilles récemment écloses se comportent de même, quoiqu'un peu moins nettement. Dans les deux cas cependant, on constate que le bleu de Prusse n'est pas, comme chez les feuilles adultes, réparti sur toute l'étendue du limbe, mais est localisé dans des groupes cellulaires limités, le long de la nervure médiane et des nervures qui en partent. On éclaircit de pareilles préparations en les traitant par l'hydrate de chloral.

Les pétioles donnent toujours une forte réaction, ici encore dans le liber.

M. Guignard, qui étudia la localisation de la laurocérasine par une autre méthode [1]), la trouva également dans toutes les cellules du parenchyme foliaire. Seules les cellules renfermant l'émulsine, et qui appartiennent au péricycle, en étaient privées. Cet auteur ne parle pas des tiges ni des rameaux.

M. Treub avait trouvé chez les Pangium une abondante teneur en

[1]) *Compt. rend. Soc. de Biologie.* 9e série, Tome II. 1890. p. 55.

acide cyanhydrique dans les cellules basilaires des poils [1]; les feuilles des Prunus Laurocerasus étant glabres, toute comparaison était ici impossible. Comme chez le Pangium toutefois [2]), je pus fréquemment observer sur les coupes que les cellules stomatiques étaient remplies de bleu de Prusse.

Dosages. Ceux-ci furent entrepris durant les mois de mars à juin, et portèrent sur les plants de laurier-cerise du jardin botanique d'Amsterdam.

Avant de passer aux dosages proprement dits j'ai procédé à un contrôle de l'appareil. A cet effet, j'ai introduit dans le grand ballon, au lieu d'organes végétaux renfermant *HCN*, 30 grammes d'eau de laurier-cerise, dont j'avais déterminé au préalable la teneur en acide prussique par un dosage volumétrique au moyen de nitrate d'argent décinormal. 10 grammes de la liqueur réclamaient 1,7 cm.^{3} du nitrate, ce qui correspond à une teneur en *HCN* de 0,94 $^0/_{00}$. Je procédai alors à la distillation de la manière indiquée, recueillant les vapeurs dans de la soude exempte de chlorures; j'acidulai par l'acide nitrique; je précipitai par le nitrate d'argent et pesai le cyanure d'argent formé. La quantité trouvée était de 139 mgr.; ceci correspond à 28 mgr. *HCN*, et pour 30 gr. de liquide, à une teneur de 0,93 $^0/_{00}$.

La méthode ici suivie mérite donc pleine confiance; on ne doit pas craindre que la soude décompose l'acide cyanhydrique, à condition d'éviter une élévation de température du flacon qui la renferme. J'ai répété cette expérience de contrôle à quelques reprises, et jamais je ne remarquai des écarts plus considérables que ci-dessus.

J'ai dit que je reliai à l'appareil un flacon de contrôle renfermant une solution de nitrate d'argent. Bien que dans mes dosages je ne vis que très rarement s'y former un précipité, cette précaution n'était pas inutile. Soumettant à la distillation, dans un courant de vapeur d'eau, une solution assez forte, et rendue alcaline, de cyanure d'argent, je vis qu'elle perdait des quantités assez considérables d'acide prussique. Or cela aurait pu également se produire dans le ballon à soude caustique de mon appareil.

J'entrepris d'abord des dosages au mois de mars, en m'adressant

[1]) l. c. p. 18.
[2]) l. c. p. 10.

aux feuilles de l'année précédente. Opérant avec une trentaine de grammes de matière, je trouvai une teneur en acide cyanhydrique variant de 1,01 à 1,17 ‰; concordance très satisfaisante quand on tient compte du fait que j'ai pris successivement les feuilles de quatre individus différents. Je n'ignore pas que fréquemment on a trouvé dans les feuilles de laurier-cerise une teneur plus considérable; FLÜCKIGER a poursuivi pendant dix ans les variations de richesse en acide cyanhydrique des plantes croissant près du lac de Thun [1]), et trouva même à une seule occasion jusque 1,72 ‰; en moyenne il observa une teneur de 1,20 ‰, ce qui dépasse encore sensiblement la teneur moyenne de mes feuilles au mois de mars. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que la saison a une influence énorme sur la teneur en *HCN* chez le laurier-cerise, que je n'ai pu poursuivre mes dosages que pendant trois mois, de mars à juin, tandis que c'est précisément avant la fructification que, d'après divers auteurs, la teneur est le plus forte. C'est également au mois d'août que FLÜCKIGER observa la teneur exceptionnelle de 1,72 ‰. Il n'est d'ailleurs pas impossible que les plantes sur lesquelles j'ai opéré, quoique paraissant parfaitement robustes, n'aient pas encore trouvé dans le sol du jardin botanique d'Amsterdam le terrain qui leur convient le mieux, et soient pour cette raison plus pauvres en acide prussique; c'est un fait qu'il faudrait constater par une série de dosages comparatifs prolongés une année entière; mais en fut-il même ainsi, cela n'enlèverait guère à la signification de mes résultats ultérieurs, puisque tous mes dosages ont porté sur les mêmes individus. Il restera simplement à les contrôler sur d'autres, croissant ailleurs.

Ainsi que le montre l'examen microchimique, les rameaux renferment également de l'acide prussique; la teneur en fut trouvée de 0,49—0,53 ‰.

J'aurais beaucoup désiré déterminer la quantité d'acyde cyanhydrique que renferment les bourgeons terminaux, qui, à en juger par la réaction microchimique, sont exceptionnellement riches en laurocérasine. Je me suis procuré à cet effet, d'un horticulteur, environ 200 bourgeons pesant une dizaine de grammes; mais des circonstances indépendantes de ma volonté firent que les bourgeons durent attendre quelques jours avant de pouvoir être analysés, et j'attribue à cette circonstance que

[1]) Pharmakognosie. Dritte Auflage. p. 766.

je n'y trouvai que 0,63 ‰ d'*HCN*. Il était alors trop tard pour reprendre cette analyse, attendu que les bourgeons commençaient à éclore. Mais les chiffres donnés par les stades ultérieurs du développement, ainsi que les résultats de l'étude microchimique, permettent d'affirmer que les bourgeons terminaux doivent être relativement riches en acide cyanhydrique.

Pendant que se développaient les branches nouvelles, je procédai à des analyses tant des jeunes feuilles que des feuilles persistantes de l'année précédente. Je pus constater à mon tour à cette occasion l'énorme influence de la saison sur la teneur en *HCN* des feuilles de laurier-cerise. De plus de 1 ‰ au mois de mars, cette quantité descendit successivement, dans les feuilles de l'été dernier, jusqu'à ne plus être au mois de mai que de 0,27 ‰.

Or si l'on se rappelle que cette diminution coïncide avec l'apparition de la réaction du bleu de Prusse dans les nervures médianes, on ne peut s'empêcher de croire que l'acide cyanhydrique se porte en grande partie dans les tiges nouvelles en voie de développement.

Ces dernières en effet renferment des quantités notables d'acide. Les jeunes feuilles non encore dépliées me donnèrent en moyenne 1,98 ‰ à une époque où les feuilles âgées d'un an ne renfermaient plus que 0,9 ‰. Vers la mi-mai, les feuilles déjà complètement écloses me donnèrent une teneur semblable, et au commencement de juin, devenues vert sombre, elles renfermaient jusque 2,4 ‰. Les divergences entre les auteurs dont les uns rapportent que la teneur en *HCN* des feuilles de laurier-cerise est maxima en automne, tandis que d'autres placent le maximum au printemps, tient probablement à ce qu'ils n'ont pas suffisamment distingué entre feuilles de l'année courante et feuilles ayant déjà passé l'hiver.

MM. Edm. et Em. Tuma trouvèrent dans les bourgeons du Prunus Padus une teneur en *HCN* plus grande du double que dans les feuilles développées [1]). Je suis en mesure de confirmer ces données. J'obtins seulement des nombres un peu plus élevés, ce qui tient sans nul doute à ce que je n'ai pas, comme MM. Tuma, broyé mes matériaux et que j'ai par suite évité une perte d'acide prussique.

---

[1]) *Zeitschr. des allgem. Oesterr. Apothek.-Vereins.* 1802. p. 330.

Influence de la lumière sur la teneur en HCN. La grande importance théorique des rapports de l'acide cyanhydrique avec la lumière dans les Pangiées, et les raisonnements que M. Treub a édifiés là-dessus m'amenèrent tout naturellement à faire des recherches analogues chez le Prunus Laurocerasus. J'ai commencé par m'assurer que cette espèce ne pouvait, pas plus que le végétal malais, perdre par évaporation son acide prussique quand on en conserve quelque temps une branche coupée. Une certaine quantité de potasse caustique, placée sous une cloche de verre à côté d'un rameau de laurier-cerise, ne décela jamais trace d'acide prussique.

Je mis donc des branches de ma plante à l'obscurité, sous des cylindres opaques, mais à mon assez grande surprise je ne vis pas l'acide prussique disparaître des feuilles adultes, provenant de l'année d'avant. Même après un mois de séjour à l'obscurité, elles donnaient encore la réaction bleue, tandis que chez le Pangium l'acide cyanhydrique avait en moyenne disparu des feuilles au bout d'une quinzaine de jours. Supposant que les feuilles pourraient être alimentées par les tiges, je plaçai les feuilles isolées à l'obscurité, leurs pétioles plongeant dans l'eau. Le résultat fut toutefois identique.

Cependant la diminution de teneur en *HCN* est, chez ces feuilles non éclairées, manifeste; et si cela ne se laisse pas reconnaître indubitablement par voie microchimique, l'analyse le montre à l'évidence. 30 gr. de feuilles détachées de l'arbuste furent placées dans l'eau, et mises en pleine lumière; une autre portion de 30 gr., traitée identiquement, fut mise à l'obscurité. Au bout de trois semaines les feuilles furent analysées et donnèrent

les feuilles éclairées 0,27 $^0/_{00}$ de *HCN*
et les feuilles à l'obscurité 0,14 $^0/_{00}$ „ „

Le résultat est donc des plus nets.

Les serres du jardin botanique d'Amsterdam possèdent une espèce voisine des Pangium, le Kiggelaria africana. Je m'étais assuré que les feuilles en donnaient nettement la réaction du bleu de Prusse; je trouvai confirmé chez cette plante le résultat auquel était arrivé M. Treub chez le Pangium; l'acide cyanhydrique disparut régulièrement endéans les quinze jours.

Le Prunus Laurocerasus se comporte donc de toute autre manière, au moins pour ce qui concerne les feuilles adultes. A quoi cette diffé-

rence peut-elle tenir? M. Treub a montré que la disparition de l'acide cyanhydrique chez le Pangium est liée intimement à la disparition des hydrates de carbone. Il n'est pas impossible que l'acide cyanhydrique se maintient si longtemps dans les feuilles adultes de laurier-cerise parce que ces dernières servent d'organes de réserve pendant la saison froide. En effet, au printemps, avant le développement des bourgeons, les feuilles de l'été précédent sont encore riches en hydrate de carbone; et celles que j'avais maintenues quelque temps à l'obscurité n'en étaient pas encore complètement privées.

Les jeunes pousses issues des bourgeons m'offrirent d'ailleurs des phénomènes tout différents. Quand je fis éclore des bourgeons foliaires à l'obscurité, les pousses étiolées qui en résultèrent étaient absolument exemptes d'acide prussique. Il suffisait de les remettre à la lumière pour voir cet acide y faire son apparition au bout de quelque temps. Or ceci non seulement concorde parfaitement avec ce qu'avait observé M. Treub; c'est en outre une confirmation très positive de la manière dont je crois pouvoir expliquer les phénomènes offerts par les feuilles plus âgées. En effet, les jeunes pousses sont encore nourries par les organes adultes, et ne sont jamais riches en hydrates de carbone.

A l'exemple de M. Treub, je plaçai une branche sous une cloche de verre, sous laquelle l'atmosphère était maintenue exempte d'acide carbonique par une cuvette remplie de potasse concentrée. Comme chez le Pangium, l'acide prussique disparut, mais ici encore seulement dans les jeunes pousses.

J'ai profité des mêmes pousses étiolées et exemptes d'acide prussique pour examiner s'il y aurait moyen de l'y faire réapparaître, à l'obscurité, en déposant les feuilles sur des liquides nutritifs. A cet effet, je préparai deux séries de liquides, renfermant les uns 10 % de sucre de canne, les autres 10 % de glucose; puis j'ajoutai 0,5 % d'un des corps suivants à l'une et l'autre de ces deux solutions: asparagine, sulfate d'ammoniaque, nitrate d'ammoniaque, phosphate d'ammoniaque et nitrate de potassium. A la surface de ces solutions, je déposai de petits fragments des feuilles étiolées, mais n'y constatai pas trace de la réaction du bleu de Prusse même au bout de plusieurs jours. Dans un ou deux cas je trouvai une trace de coloration bleue après nutrition par le sucre de canne et l'asparagine, mais il est probable que cela tenait à des traces d'HCN encore présentes dans les feuilles. On sait

que M. Treub a dans des expériences analogues obtenu le même résultat négatif.

L'HCN chez d'autres plantes. Outre le laurier-cerise, j'ai appliqué les réactifs Greshoff à quelques autres Prunacées. Les amandes amères, coupées en tranches, donnent une réaction magnifique. On constate aisément que la coloration bleue prend naissance le long des nervures; et si l'on songe que, d'après M. Guignard, l'amygdaline est ici répandue dans tout le parenchyme [1]), tandis que l'émulsine est localisée dans le péricycle des faisceaux fibro-vasculaires, on est amené à se demander pourquoi le bleu de Prusse ne se forme pas d'emblée dans toute l'étendue de parenchyme. L'émulsine trouverait-elle dans les premières phases de la réaction, l'occasion de décomposer encore un peu d'amygdaline, et serait-ce là la raison pourquoi la réaction débute le long des nervures? Ou bien y aurait-il là une certaine quantité d'*HCN* libre? Ou enfin les réactifs pénétreraient-il plus facilement dans les tissus le long des faisceaux? C'est ce qu'il est difficile de dire pour le moment.

J'ai examiné également les amandes douces, et jamais je n'ai vu s'y former de bleu de Prusse. M. Guignard a constaté l'absence d'amygdaline dans ces mêmes graines, mais, chose curieuse, la présence d'émulsine.

Un amandier donna dans toutes les autres parties examinées (feuilles, rameaux) la réaction bleue.

Le Prunus Lusitanica, que l'on rapporte renfermer *HCN* [2]), ne me donna, malgré de nombreux essais, que des résultats négatifs. Peut-être le climat en est-il cause?

Les Prunus Padus et P. virginiana renferment dans toutes leurs parties, y compris les fleurs, des quantités considérables d'acide cyanhydrique. Le P. sublhirtella se montra n'en renfermer que dans les jeunes feuilles et dans l'ovaire.

Les Sorbus, Amelanchier et Cotoneaster donnèrent tous une réaction plus ou moins intense.

Déjà des auteurs assez anciens ont rapporté que des plantes apparte-

---

[1]) *Compt. rend. Soc. de Biologie.* l. c.

[2]) Flückiger. Pharmakognosie. p. 765.

nant à d'autres familles renferment de l'acide prussique. La première mention que j'en ai trouvée provient de RITTHAUSEN et KREUSSLER [1]). Ils prétendent avoir trouvé de l'amygdaline dans les graines de Vicia sativa. Les auteurs pulvérisèrent les graines et les extrayèrent par l'eau. La liqueur filtrée fut précipitée par l'acide sulfurique, et le nouveau filtrat fut soumis à la distillation. Les produits de condensation renfermaient d'après eux de l'acide cyanhydrique et de l'essence d'amandes amères. J'ai commencé par traiter les vesces de la manière indiquée par M. GRESHOFF, et me suis adressé ensuite aux plantules germées; dans les deux cas le résultat a été négatif. J'ai ensuite répété l'expérience mentionnée ci-dessus, mais sans voir jamais trace ni d'*HCN* ni d'aldéhyde benzoïque.

On dit aussi que d'autres espèces de Vicia renfermeraient de l'acide prussique; surtout les fèves germées. Je les ai examinées à toutes les périodes de la germination, et toujours sans que la moindre trace de coloration s'y montrât. Il en fut de même des autres semences et plantules du genre Vicia, ainsi que des Lathyrus que je soumis à l'examen.

Une étude plus récente de MM. JORISSEN et HAIRS [2]) a conduit à ce résultat, que les plantules du lin renfermeraient une combinaison particulière, nommée par les auteurs *linamarine*. Ce corps, distillé avec un peu de farine de lin, donnerait de l'acide prussique, mais sans aldéhyde benzoïque.

Je n'ai pas répété cette préparation de la linamarine; mais partant de cette idée que les plantules du lin, si elles renfermaient une combinaison de l'acide cyanhydrique, devraient donner la réaction de GRESHOFF, j'ai fait usage de la méthode microchimique, mais de nouveau avec un résultat négatif. Les graines elles-mêmes ne donnèrent aucune réaction. La farine de lin, distillée avec de l'eau, donna un liquide exempt d'acide prussique.

On cite encore comme renfermant de l'*HCN* l'Aquilegia vulgaris. Récemment encore M. A. HEBERT dit avoir trouvé par distillation cet acide dans toutes les parties vertes de l'ancolie. J'ai appliqué les réactifs microchimiques aux plantules germées, et ici encore je ne pus

[1]) *Jahresbericht für Pharmacie*, 1870, p. 355.
[2]) „ „ „ 1891, p. 550.

jamais observer de coloration bleue. La distillation ne me donna d'ailleurs pas de liquide renfermant de l'acide prussique.

Comment ces résultats discordants ont-ils chance de se concilier? C'est ce que je ne saurais dire. Convaincu pour ma part de l'efficacité de la réaction de GRESHOFF, je ne puis m'empêcher d'avoir des doutes sur la présence réelle de l'acide prussique chez les plantes où cette réaction s'est trouvée faire défaut.

Amsterdam, Laboratoire de Botanique pharmaceutique de l'Université.

LES ORGANISMES ANAÉROBIES OBLIGATOIRES ONT-ILS BESOIN D'OXYGÈNE LIBRE?

PAR

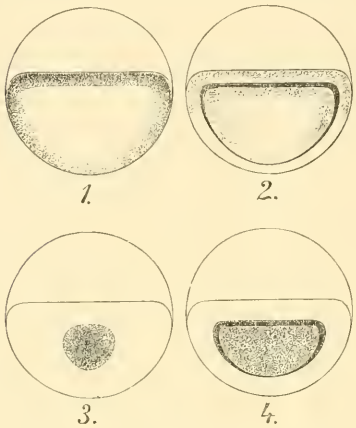
M. W. BEIJERINCK.

Les rapports de la cellule vivante avec l'oxygène libre peuvent être le mieux appréciés d'après l'influence exercée par ce gaz sur l'accroissement et la motilité. La première méthode seule, cela va de soi, est d'une application générale. Pour ce qui concerne les microbes mobiles, j'ai il y a quelque temps [1]) donné le nom de „figures respiratoires" aux groupements particuliers qui résultent dans les préparations microscopiques ordinaires de l'accès de l'oxygène le long des bords de la goutte liquide sous le couvre-objet et de sa disparition au centre par suite de la respiration. On distingue à cette occasion trois types, suivant que les microbes recherchent la tension maxima de l'oxygène, ou une tension moyenne ou enfin la tension minima. C'est ce que j'ai nommé les types aérobie (fig. 1), spirille (fig. 2), et anaérobie (fig. 3).

Des recherches plus étendues m'ont appris que le type anaérobie, caractérisé par l'accumulation des microbes mobiles à l'endroit de la préparation où la tension de l'oxygène est le plus faible, — d'ordinaire le centre, — ne s'observe que dans des circonstances spéciales, mais n'a pas d'existence comme type particulier. Tous les organismes obligatoirement anaérobies étudiés jusqu'à présent, placés dans des conditions expérimentales déterminées, se montrent appartenir au type spirille; c'est à-dire qu'ils recherchent, au lieu de fuir, dans les préparations, les endroits où règne encore une faible tension de l'oxygène (fig. 4). Cette

[1]) *Centralbl. f. Bakteriol.* Bd. 14, p. 837, 1893.

tension si favorable aux anaérobies est toutefois très basse, si bien qu'il se fera facilement que le long des bords de la préparation il pénétrera plus d'oxygène qu'il n'en est consommé dans toute l'étendue du liquide, et la tension qui se rapproche le plus de l'optimum sera donc réalisée au centre. C'est, par suite, précisément au centre que s'accumuleront dans ce cas les anaérobies, et ce fait fera croire à tort à l'existence séparée d'un type anaérobie. Il est clair que si ce raisonnement est exact, l'accès abondant de l'oxygène doit conduire également à l'accumulation centrale des représentants proprement dits du deuxième type, c'est-à-dire des spirilles, comme si c'étaient des anaérobies véritables, et c'est ce qu'on observe en effet, par exemple quand on n'introduit dans les préparations qu'un nombre restreint de spirilles, trop restreint pour absorber tout l'oxygène affluant, ou quand on fait usage de l'oxygène pur.



Chaque figure représente un espace cunéiforme partiellement rempli du liquide contenant les microbes, entre le porte-objet et le couvre-objet circulaire. Les accumulations de microbes représentent le résultat soit du mouvement soit de la croissance.

1 Type aérophile; 2, 3, 4 Types microaérophiles.

1. Aérobies ordinaires.
2. Spirilles.
3. Anaérobies; groupement au centre quand l'aération est suffisante.
4. Anaérobies; groupement quand l'aération est insuffisante.

Il n'y a donc pas suffisamment de raison pour classer les bactéries mobiles en trois types d'après leurs rapports avec l'oxygène libre, comme je l'avais fait antérieurement. Il suffit d'en considérer deux. Il me paraît aussi que les dénominations dont j'avais antérieurement fait usage ne sont pas très bien applicables, et qu'il vaut mieux nommer *aérophiles* tous les organismes qui recherchent ou préfèrent la tension maxima de l'oxygène, et *microaérophiles* ceux qui réclament une faible tension de ce gaz. A ce dernier groupe appartiennent les anaérobies obligatoires et les spirilles aérobies. Je suis obligé de parler ici de spirilles aérobies, car j'ai montré antérieurement qu'il existe aussi un spirille obligatoirement anaérobie; c'est l'organisme de la réduction des sulfates, le *Spiril-*

lum desulfuricans [1]). Malgré que cette dernière espèce est douée d'une motilité énergique, je n'ai pu réussir à en rassembler une quantité suffisante pour obtenir des „figures respiratoires" par mouvement bien nettes. Cette difficulté se retrouve d'ailleurs plus ou moins chez d'autres anaérobies obligatoires.

On se convaincra du fait que l'oxygène libre est un bien pour tous les êtres vivants, et leur est à la longue probablement indispensable, en observant comment les anaérobies obligatoires se comportent à l'égard de ce gaz au point de vue du développement. Il est clair qu'on pourra s'adresser ici aussi bien aux formes mobiles qu'à celles qui ne sont pas douées de motilité propre.

Mais avant de passer à l'exposé des expériences qui semblent devoir trancher cette question, je dois faire remarquer ce qui suit. Chez les levûres alcooliques et les autres organismes facultativement anaérobies, il faut admettre que l'anaérobiose est rendue possible par l'existence d'une réserve d'oxygène retenue par les cellules, ce qui permet un certain nombre de divisions cellulaires sans l'accès de nouvelles quantités d'oxygène. La même chose semble applicable aux anaérobies obligatoires, si bien qu'ici encore une réserve oxygénée semble décider du nombre de divisions cellulaires, possibles sans aération. Il faut donc qu'ici aussi il y ait une différence entre les cellules aérées et non aérées. Or comme la réserve d'oxygène doit être beaucoup moins abondante dans ce cas que chez la levûre de bière, je devais m'attendre à ce qu'il faudrait des mesures particulièrement efficaces pour mettre en évidence l'influence de l'oxygène. A cet effet, il est désirable, et dans certains cas même indispensable, d'emprunter les matériaux destinés aux expériences à des cultures longtemps soustraites à l'action de l'air, et où par suite la provision d'oxygène est diminuée. A ce que je crois pouvoir reconnaître à présent, les anaérobies fortement aérés sont, au point de vue de leur développement, aérophobes, c'est-à-dire qu'ils se développent le mieux là où la tension de l'oxygène est un minimum ou nulle. Comme l'accès de l'air ne suffit pas toujours tout uniment à l'aération, — les spores par exemple semblent moins aptes à être aérées que les cellules végétatives, — on a de temps en temps des surprises qui viennent compliquer les recherches.

---

[1]) *Centralbl. für Bakteriol.* 2e Abth. I. 1895 et *Arch. Néerl.*, T. 29. 1896.

Quant au dispositif dont j'ai fait usage dans mes études sur le développement dans ces conditions, voici en quoi il consiste.

L'espèce à étudier. cultivée d'abord comme anaérobie, est introduite de préférence sous forme de spores dans le substratum nutritif bouillant coagulable, et ceci en quantité suffisante pour que les germes, après avoir donné naissance à des colonies, puissent rendre ce substratum fortement trouble et opaque.

Supposons que des matériaux ainsi préparés, que l'on purge par un moyen quelconque complètement de l'oxygène libre, soient introduits dans une éprouvette profonde, où, après solidification, l'air n'ait accès que par en dessus. Si alors le développement est favorisé par une tension déterminée de l'oxygène, il devra se former exactement à l'endroit de l'optimum un niveau bactérien, où le développement et par suite l'opacité sont plus prononcés que dans les couches supérieures et inférieures adjacentes.

Le moyen le plus commode d'enlever complètement l'oxygène consiste à semer en même temps une espèce aérophile qui ne vienne pas troubler le développement et l'observation de l'anaérobie. A cet effet, il faut que l'organisme aérophile satisfasse surtout aux conditions suivantes: que l'oxygène soit complètement absorbé sans que sa croissance rende le substratum trop trouble et nuise à l'observation des colonies anaérobies; ensuite que l'on puisse aisément distinguer les deux organismes en préparation microscopique, et les séparer par un procédé peu compliqué. L'essai d'un grand nombre d'espèces microbiennes m'apprit que ce sont certaines levûres qui répondent le mieux au but, surtout dans l'étude des anaérobies de la putréfaction des albuminoïdes et de la réduction sulfatique, attendu que ces levûres, en présence d'albuminoïdes ou de peptones seuls, ne se développent pas trop et se reconnaissent aisément au microscope. D'ailleurs ces organismes sont faciles à séparer des anaérobies de la putréfaction des albuminoïdes, parce que ces derniers microbes forment des spores que l'on peut chauffer impunément jusque 90° à 100° C., température qui tue les levûres. Si l'on se propose d'étudier des anaérobies qui réclament du sucre, comme p. ex. les ferments butyriques, on emploiera de préférence, comme absorbants de l'oxygène, des Blastomycètes, c'est-à-dire des levûres qui ne fermentent pas, ou des bactéries aérobies non sporulantes. Il faudra cependant choisir des formes qui ne liquéfient pas la gélatine et ne donnent pas de produits acides. J'obtins de bons résultats

avec la levûre rouge (provenant de terreau) [1]) et le *B. fluorescens* var. *non liquefaciens*, qui l'un et l'autre satisfont aux conditions exigées.

Il est pratique (mais pas toujours indispensable) de placer les éprouvettes ainsi préparées dans un exsiccateur où l'on fait le vide. Une trompe à eau avec manomètre suffit à cet objet, en permettant en même temps de mesurer la pression de l'air.

Une autre manière très propre à déterminer l'influence de l'oxygène sur le développement consiste à cultiver en chambre humide à la face inférieure d'une lamelle couvrante et sur le porte-objet, dans une quantité de liquide nutritif suffisamment abondante, mais sans que l'épaisseur de la préparation devienne trop forte pour l'examen au microscope. On peut ainsi, dans une seule et même préparation, déterminer les figures de respiration résultant du mouvement et plus tard juger du développement.

Dans ce qui suit les méthodes à substratum solide ou liquide furent employées selon les cas.

Les anaérobies que j'ai examinés sont les suivants.

Ferment butyrique (*Granulobacter saccharobutyricum*).

Cet anaérobie est extrêmement répandu dans le terreau. Voici comment on se procure les matériaux propres à l'étude des figures de respiration. De l'eau additionnée d'une trace de phosphate de potassium et de sulfate de magnésium, avec 5 à 10 % de glucose, est portée à l'ébullition dans un petit ballon, après addition d'une quantité de fibrine suffisante pour donner une bouillie épaisse. Au cours de l'ébullition on ensemence au moyen de terreau; seules les spores bactériennes survivent. A l'étuve à 37° C. il se développe d'abord une végétation aérobie qui, en absorbant l'oxygène, prépare le terrain pour la fermentation butyrique. Parfois, en l'absence d'aérobies, et en dépit que l'oxygène ait accès dans la masse de fibrine, cette fermentation s'établit quand même. Dans le cas où un organisme aérobie s'est développé il suffit d'un transport pour amener la disparition de cet organisme et obtenir finalement une fermentation butyrique à peu près pure. Si les matériaux d'ensemencement renfermaient très peu de spores, une bactérie aérobie ou un blastomycète peuvent être ajoutés, servant à l'enlèvement de l'oxygène.

On obtient par ce procédé une culture qui renferme uniquement la „forme à oxygène" du ferment butyrique, c'est-à-dire rien que des bâto-

[1]) Parmi les microbes, faussement appelés *Torula*, il se trouve plusieurs de ces Blastomycètes. On les isole facilement de l'eau des canaux des villes.

nets mobiles et pas de clostridies [1]). Cette culture peut donner une figure respiratoire qui consiste en un seul trait bien ténu de bâtonnets très mobiles, qui se tiennent à quelque distance du bord de la lamelle couvrante et du ménisque de la préparation. La microaérophilie se trouve mise par là hors de doute.

Ajoutons à des ballons en fermentation du carbonate de calcium pur; le développement des bactéries acquerra une vigueur beaucoup plus grande grâce à la neutralisation de l'acide; les bâtonnets feront place à des clostridies riches en granulose, qui finissent par donner des spores. Malgré que la craie rende le substratum très trouble et soit donc assez défavorable à la pureté des figures respiratoires, on peut au moyen de ces matériaux répéter l'expérience ci-dessus avec un résultat identique. Les clostridies du ferment butyrique sont donc également microaérophiles.

Du lait bouilli, entré de lui-même en fermentation butyrique [2]), put servir aux mêmes observations. C'est à peine si j'ai besoin d'ajouter que la même chose s'applique au *ferment butylique* (*Granulobacter butylicum*) [3]), dont j'ai dans le temps donné l'histoire [4]). C'est précisément en poursuivant cette dernière étude que les phénomènes dont il s'agit ici me sont devenus plus clairs.

Anaérobies de la putréfaction des albuminoïdes. Les exemples les plus frappants d'anaérobies obligatoires nous sont offerts par les organismes de la putréfaction des peptones, ou en général des matières protéiques. Si l'on se propose d'isoler les microbes ici en jeu il faudra prendre des mesures très efficaces pour l'absorption de l'oxygène, et l'on se convaincra rapidement que les quantités d'air que supportent ces ferments sans que leur croissance en souffre sont encore plus faibles que chez le ferment butyrique.

Il importait donc surtout ici d'examiner si l'oxygène est oui ou non indispensable.

---

[1]) *Arch. Néerl.*, T. 29, p. 10 et 35, 1896.

[2]) Dans des ballons suffisamment profonds le lait bouilli peut parfois entrer de lui-même en fermentation butyrique, quand l'oxygène a libre accès, et sans le concours d'aérobies.

[3]) *Arch. Néerl.*, T. 29, p. 1, 1896.

[4]) Comme il est démontré que cette bactérie donne beaucoup plus d'alcool propylique normal que d'alcool butylique, il aurait mieux valu lui donner le nom de ferment propylique.

Mais auparavant, un seul mot touchant les diverses espèces qui jouent un rôle dans la putréfaction des albuminoïdes. On ne trouve à peu près rien chez les auteurs sur ce point.

Le *Bacillus putrificus coli* de BIENSTOCK [1]) est un organisme aérobie qui n'a été retrouvé par personne et ne peut donc être caractéristique de la putréfaction des albuminoïdes. Un examen microscopique minutieux enseigne d'ailleurs que sans nul doute plus d'une seule espèce sont ici en jeu. Cependant je ne puis croire que le nombre d'espèces réellement caractéristiques soit très grand, et ceci pour les raisons que voici. La putréfaction des albuminoïdes s'opère d'une manière en apparence absolument identique, que l'on ait ou non, après ensemencement au moyen de terreau, chauffé pendant peu de temps vers 90—100° C. D'où il résulte que seuls les microbes sporogènes sont caractéristiques du processus. On verra ensuite que l'interception de l'air est plutôt favorable que nuisible à l'accomplissement de la putréfaction, si bien que tous les microbes aérobies sont indifférents, sauf en ce qu'en absorbant l'oxygène ils peuvent favoriser ou rendre possible le développement des bactéries de la putréfaction proprement dites.

Ces deux données préliminaires avaient au point de vue biologique tellement simplifié le phénomène de la putréfaction qu'il me semblait y avoir moyen de démêler les fils du problème. Je suis certainement loin d'y avoir déjà complètement réussi, mais je crois cependant pouvoir affirmer ce qui suit. Il y a surtout trois espèces, obligatoirement anaérobies, en jeu dans le phénomène de la putréfaction. C'est d'abord le *Bacillus septicus*, en second lieu un groupe de formes extrêmement variables, alliées au bacille du tétanos, et que je nommerai groupe des bactéries scatoliques; et finalement une espèce immobile, bien caractérisée, à laquelle je donnerai le nom de *B. pseudo-pulcher*. Pour séparer les unes des autres ces espèces je fis usage d'une gélatine de la composition suivante: Eau distillée, 10 % de gélatine, 3 % de peptone sèche, 0,05 % de phosphate bisodique, 0,05 % de sulfate de magnésium et d'une levûre ou d'un blastomycète pour absorber l'oxygène. Mis dans des éprouvettes profondes, les anaérobies s'y développent même quand l'air a accès.

Le *B. septicus* PASTEUR est, à ce que j'ai pu voir, une des espèces bactériennes les plus répandues, présente partout où des substances

---

[1]) *Zeitschr. f. klin. Medicin.* Bd. 8, p. 1, 1884.

animales se décomposent, se rencontrant très généralement dans la poussière et dans le sol. C'est une espèce aisément reconnaissable et bien définie. Une forme virulente de cette bactérie est connue chez les auteurs allemands sous le nom de *B. œdematis maligni* [1]). Les matériaux de cette dernière forme que possèdent les laboratoires, comparés aussi sous le rapport des besoins d'oxygène au *B. septicus*, tel que je l'avais isolé à plusieurs reprises des fermentations putrides d'albumine et de peptone infectées de terreau, ne s'en distinguent aucunement.

Les bactéries scatoliques se reconnaissent, dans les liquides en putréfaction, aux spores sphériques, que l'on rencontre dans les extrémités renflées de bâtonnets minces. Une des formes que j'isolai conserva au début, aussi en culture pure, des spores sphériques, tandis que d'autres fois la forme des spores se montra peu constante, devenant bientôt allongée. Les dimensions des spores et des bâtonnets sont aussi extrêmement variables. Les mouvements sont lents et font parfois défaut en culture pure. En présence de glucose, il y a formation de gaz de fermentation. Les colonies ramollissent plus qu'elles ne liquéfient la gélatine de culture; elles sont parfois incolores, mais le plus souvent environnées d'une auréole brunâtre. L'étude de cette espèce est difficile à cause de la grande variabilité de forme et de fonctions, qui rend les expériences peu sûres et fait songer à une infection par des formes alliées, ce qui serait possible vu la présence générale de ces êtres dans notre entourage.

Tandis que les bactéries scatoliques ne font jamais défaut dans les masses en putréfaction, le *B. septicus* peut manquer et être remplacé par l'espèce que je nomme *B. pseudopulcher*, à cause de sa ressemblance avec une bactérie aérobie, généralement répandue dans le sol, alliée au *B. megatherium* et que je nomme *B. pulcher* [2]). Le *B. pseudopulcher* n'offre jamais de motilité; les spores sont allongées, plus grandes que chez le *B. septicus*; souvent elles remplissent en longs chapelets les filaments, mais sont la plupart du temps incluses dans de courts bâtonnets. Les colonies, fortement liquéfiantes, possèdent une surface lisse, ce qui les distingue facilement du *B. septicus*. Il s'y forme un dépôt abondant, formé de bâtonnets et de spores. Ce dépôt a d'autres caractères ou fait défaut chez le *B. septicus*. Les cultures pures donnent des

[1]) L'espèce particulière admise par les médecins sous les noms de *B. chauveaui* (des Français) et *B. emphysematos* (des allemands) n'en est à mon avis qu'une variété.

[2]) Actuellement dans le commerce sous le nom „d'alinite".

gaz, mais peu de produits nauséabonds. Les masses renfermant de l'albumine ou de la peptone dégagent une odeur de fromage très nette. L'étude de cette bactérie est encore incomplète et je n'en parle ici que parce qu'on pourrait la confondre avec le *B. septicus*, tant qu'on n'est pas mis en garde contre sa présence possible.

Je me suis surtout occupé, pour le but particulier que je poursuivais, du *B. septicus*, attendu que je ne connais dans la bibliographie aucune indication propre à faire soupçonner que cet organisme réclame de l'oxygène. Chez les bactéries scatoliques au contraire cela est bien le cas, car elles sont indubitablement alliées au bacille du tétanos, et certains auteurs semblent avoir constaté l'aérobiose chez ce dernier organisme. D'ailleurs le *B. septicus* est une „bonne espèce", que tout le monde peut reconnaître.

Cet organisme est très mobile, et consiste le plus souvent en des bâtonnets courts, recouverts de cils sur toute leur surface. Les spores se forment avec la plus grande facilité, surtout au contact de l'air. Ces spores sont plus allongées qu'arrondies; elles se trouvent ordinairement dans l'extrémité un peu renflée des bâtonnets et sont entourés d'une aréole ou cavité. Bien que ces bactéries soient à ne pas s'y méprendre polairement organisées, leurs mouvements sont possibles soit la tête (avec la spore), soit la queue en avant, et peuvent brusquement se renverser. L'accès d'un peu d'air pendant la croissance peut avoir cet effet que les bâtonnets se transforment en de longs filaments, et perdent leur motilité; quand on enlève complètement l'oxygène, il y a tendance à la formation de clostridies sans qu'il y ait cependant une différence considérable entre une „forme à oxygène" et une forme „clostridienne", comme chez les *Granulobacter*. La nutrition au moyen d'albumine ou de peptone donne naissance à des gaz de fermentation, dont la quantité augmente un peu par l'addition de glucose. Aux dépens de fibrine et d'albumine il prend naissance des sulfures volatils, parfois en grande quantité; il y a également formation de mercaptan dans des circonstances encore obscures. Les colonies liquéfient la gélatine de culture de la composition antérieurement donnée; leur surface est ponctuée d'une manière très caractéristique, évidemment parce que nombre de petits prolongements pénètrent d'une certaine profondeur dans la gélatine avant que la liquéfaction commence. C'est quelque chose d'analogue à ce qu'on observe chez le bacille du charbon, sauf qu'ici le liquéfaction fait défaut. Quand on ensemence des spores seules ou des cellules végétatives seules, ou

simultanément des spores et des cellules végétatives, il ne se développe dans tous ces cas que très peu de germes; les matériaux nutritifs, les meilleurs que j'aie pu trouver, ont donc à notre insu une action „bactéricide" intense. Le développement est lent même à la température d'incubation, comparé à celui des aérobies alliés.

Quant à un besoin d'oxygène du *B. septicus* et de la bactérie scatotique, voici ce que j'ai pu constater.

Le *B. septicus* a été étudié tant au point de vue des figures respiratoires mobiles que de la croissance. La microaérophilie a pu être constatée avec pleine certitude suivant les deux méthodes. Comme cette bactérie est très mobile et que les spores rendent troubles et opaques les essaims de bactéries, l'observation des figures de respiration est facile. Un petit nombre de bactéries forment dans les préparations des amas centraux et donnent l'impression d'aérophobie (fig. 3). Mais si le nombre des bactéries est très considérable, il se forme une accumulation circulaire à quelque distance du centre et des bords du ménisque (fig. 4), indiquant l'endroit où la tension de l'oxygène est optimale. Si l'on examine le champ compris dans l'anneau bactérien, c'est-à-dire celui où l'oxygène fait complètement défaut, on voit que là aussi tout est en mouvement, mais ce mouvement est bien plus oscillant et incertain que dans les accumulations du bord; et j'ai eu l'impression que les bactéries du centre sont constamment renouvelées aux dépens de l'anneau, où elles retournent périodiquement comme pour se charger d'une nouvelle provision d'oxygène. A l'extérieur de l'amas, c'est-à-dire vers le bord où la tension de l'oxygène augmente, le nombre des bactéries diminue très rapidement, en même temps que la motilité des bactéries qui s'y rencontrent. Tout près du bord tout est en repos, et les individus en repos ne se mettent pas en mouvement quand on purge l'entourage d'oxygène. Je n'ai cependant aucune raison de les considérer comme morts, et je crois même qu'ils font office de filtre à l'égard de l'oxygène, protégeant ainsi les individus de l'intérieur.

Introduisons dans les préparations qui nous servent à étudier les figures de respiration quelques grains de fibrine et plaçons-les à la température ordinaire de la chambre dans un espace humide; il pourra aisément s'y faire une multiplication importante des bactéries. Suivant micro- et macroscopiquement le processus, nous verrons que le développement reste presque exclusivement limité à l'accumulation suivant un anneau non loin des bords, laquelle devient de plus en plus dense par suite de la formation des spores, tandis que la portion centrale

demeure aussi transparente qu'au début. Aussi me semble-t-il que la nécessité de l'oxygène est démontrée chez le *B. septicus*, même pour ce qui concerne le développement.

Je désirerais à cette occasion redresser une erreur que j'ai commise dans mes descriptions du *Spirillum desulfuricans*. J'ai dit [1]) tout à fait à tort que le *Spirillum tenue*, type de microaérophilie au point de vue de la motilité, était également microaérophile pour le développement, et semé en milieu convenable présente son maximum de croissance non à la surface, mais à quelque distance de celle-ci. Or j'ai reconnu que ce phénomène repose sur la trophotropie, et ne s'observe que si l'on a semé dans des substratums défavorables, rapidement épuisés; c'est donc justement l'aérophilie qui l'explique. En effet, grâce à celle-ci, le développement en surface sera suivi d'un épuisement rapide; et si les matières nutritives sont rares et ne diffusent que lentement de la profondeur vers l'endroit où elles sont employées, ce n'est pas la surface elle-même, mais une couche plus profonde qui, par l'effet combiné de l'oxygène et de la nourriture, sera le plus favorable à la croissance et à la multiplication. Le *S. tenue* est donc réellement aérophile au point de vue de la croissance, et microaérophile à celui de la motilité.

Outre cette forme curieuse de trophotropie dans le développement, on trouve aussi chez les figures de respiration, résultant du mouvement, un phénomène analogue, que l'on peut désigner sous le nom de trophotaxie, et qui se traduit non par le développement mais par l'accumulation mécanique de microbes mobiles, attirés plus par la nourriture que par l'oxygène. C'est ce que j'ai pu observer en effet chez une espèce aérobie que j'ai nommée *B. perlibratus*, et dont la trophotaxie peut prendre une importance telle que l'on a l'illusion de microaérophilie. Je l'ai même décrite jadis sous ce nom [2]). Cependant quand les matières nutritives sont en excès on ne voit rien de ces phénomènes, et une observation attentive permet donc toujours de reconnaître l'existence ou la non-existence de microaérophilie.

J'en reviens à présent aux anaérobies de la putréfaction des albuminoïdes, et spécialement à la deuxième forme qui nous intéresse ici, savoir la bactérie scatolique. Dans cette espèce très polymorphe, j'étu-

---

[1]) *Arch. Néerl.* T. 29 p. 272, 1896.

[2]) *Centralbl. f. Bakter.* Bd. 14, p. 839, 1893.

diai un bacille très étroitement allié au bacille tétanique, rigoureusement anaérobie, et que l'on peut considérer peut être comme la bactérie putride par excellence. J'en ai isolé diverses sous-variétés, et j'ai pu, par des expériences sur le développement, en constater la microaérophilie; la motilité d'autre part était trop peu prononcée pour que je pus songer à obtenir des figures respiratoire mobiles. Mais en me servant de la gélatine au peptone ci-dessus mentionnée et du *Saccharomyces apiculatus* pour absorber l'oxygène, j'ai vu se former dans les éprouvettes profondes des niveaux très convaincants, de couleur brun clair, et croissant très bien. Ils s'étaient formés à quelque distance de la surface, tandis qu'à la surface même les colonies, transparentes comme le verre, du *S. apiculatus* s'étaient fortement développées. A mesure que ce niveau des bactéries se remplissait de plus en plus de spores, il s'accompagnait d'un ramollissement et finalement d'une liquéfaction de la gélatine. Cette liquéfaction ne s'observa que bien plus tard en profondeur, et n'atteignit jamais le surface.

Je terminerai cette revue des anaérobies obligatoires que j'ai étudiés, en observant que l'on peut également démontrer la microaérophilie chez le *Spirillum desulfuricans*, qui à l'inverse du *S. tenue* est strictement anaérobie. Ce résultat a quelque intérêt si l'on considère que le *S. desulfuricans* appartient à un tout autre groupe de la classification naturelle que les ferments butyriques et les bactéries de la putréfaction. Ceci résulte à l'évidence de sa forme (vibrion ou spirille) ainsi que de l'absence de spores [1]). La démonstration de la microaérophilie chez cet organisme a été faite par des expériences sur le développement dans la peptone gélatinée avec addition de sel de Mohr et d'une bactérie aérobie de l'eau (*B. termo*) pour absorber l'oxygène; la culture s'est faite dans des éprouvettes profondes. La microaérophilie se révéla par l'apparition d'un niveau noir de sulfure de fer à quelque distance de la surface, lequel niveau se propagea peu à peu, d'abord en profondeur, et aussi vers le haut. A l'examen microscopique, ce niveau fut reconnu renfermer surtout des spirilles, si bien que ce n'est évidemment pas la fonction réductrice elle même, mais le développement bactérien qui est favorisé en cet endroit par la faible tension de l'oxygène.

Il me semble que c'est ici l'occasion de faire encore quelques remar-

---

[1]) C'est à ce que je crois le seul exemple bien décrit d'un anaérobie obligatoire privé de spores.

ques relativement aux rapports que les anaérobies facultatifs entretiennent avec l'oxygène. Voici ce que j'ai reconnu. La plupart de ces organismes sont aérophiles. Je prendrai comme exemples le *Mucor racemosus*, tous les ferments alcooliques, les *Bacterium coli commune*, *B. lactis aërogenes*, *Granulobacter polymyxa*, *B. prodigiosus*, le bacille de la tuberculose [1]). Si la formation de figures respiratoires par motilité est possible, la zone des bactéries mobiles est surtout très large chez les espèces qui font fermenter, comme les *B. coli* et *aërogenes*, et quelquefois aussi chez les autres, comme p. ex. le bacille de la tuberculose. Comme cela a lieu même dans des accumulations bactériennes très denses, ce fait trahit une très lente absorption de l'oxygène.

Parmi les anaérobies facultatifs ne sont microaérophiles, à ce que je crois pouvoir dire actuellement, que les seuls ferments lactiques; on peut les rapporter à deux groupes, dont les représentants les plus remarquables sont le *Bacterium lactis* (du lait battu) et le *Bacillus longus* (de l'industrie du fromage, de l'alcool et de la levûre). Comme ces formes sont immobiles et ne se multiplient que lentement, il n'est pas facile d'expérimenter sur elles et d'obtenir des résultats certains. Si toutefois on sème sur un substratum solide convenable, rendu opaque par le carbonate de calcium, et remplissant une éprouvette profonde, on pourra, si les circonstances sont favorables, se convaincre qu'à une certaine distance de la surface la formation d'acide atteint son maximum, et que ce phénomène repose sur l'existence à ce niveau d'un très grand nombre de bactéries. Mais bientôt de nombreuses colonies se forment aussi à la surface et en profondeur, ce qui rend indistincte la microaérophilie, sans prendre cependant les proportions d'aérophilie.

Résumant, et ajoutant encore quelques exemples nouveaux, je suis conduit aux conclusions suivantes:

Sont aérophiles: Toutes les bactéries aérobies sauf les spirilles, la plupart des anaérobies facultatifs, probablement toutes les cellules des tissus des animaux et végétaux supérieurs, la plupart des infusoires.

Sont microaérophiles: Les quelques anaérobies obligatoires étudiés jusqu'à présent, auxquels appartiennent aussi les Chromatiums et d'autres

---

[1]) La motilité du bacille de la tuberculose a été constatée pour la première fois par M. Mac Gillavry. Les figures de respiration par motilité se forment difficilement et seulement dans des cultures très jeunes, p. ex. dans des cultures sur bouillon-agar dont l'âge ne dépasse pas 24 heures.

bactéries sulfureuses, ainsi que le *Spirillum desulfuricans*; parmi les anaérobies facultatifs probablement tous les ferments lactiques; enfin quelques espèces de monades (peut-être un grand nombre) et quelques infusoires, par exemple les *Spathidium*.

Sont aérophiles pour le développement, microaérophiles pour le mouvement: La plupart des vrais spirilles, peut être aussi quelques monades.

Bien que personne ne sera surpris que je croie, d'après ce qui précède, à la nécessité de l'oxygène libre pour tous les organismes vivants que nous connaissons actuellement, je suis loin d'admettre que j'en aie fourni la preuve complète. On pourra même se demander si j'ai le droit de parler, dans le titre de cette notice, de „besoin d'oxygène", et si je n'aurais pas dû me borner à dire „consommation d'oxygène".

Pour ce qui concerne les anaérobies obligatoires étudiés, j'ai simplement démontré que des traces d'oxygène libre accélèrent leur développement et leur motilité, mais je n'ai pas encore montré qu'ils finiraient par périr en l'absence complète d'oxygène libre [1]). Je dois cependant faire remarquer que ceci est un fait bien établi chez les anaérobies facultatifs aérophiles, tels que les ferments alcooliques, le *B. coli commune*, etc. Si on leur ôte l'occasion de se procurer une „réserve d'oxygène", à laquelle ils puisent quand l'air fait défaut, le développement ne tarde pas à s'arrêter, et de même, malgré la nutrition la plus favorable, la vie[2]). Ce fait est très étrange, car les quantités extrêmement petites d'oxygène ici en jeu n'ont aucune signification pour la production d'énergie. Il est donc problématique pourquoi l'oxygène combiné que la nourriture renferme en abondance ne peut jouer ici le rôle de l'oxygène libre. Comme nous ignorons le rôle de ce dernier, nous ne savons il est vrai s'il y a un minimum au-dessous duquel la vie doit être com-

---

[1]) Des expériences dans ce but ne m'ont pas encore donné de résultat certain, mais ont seulement montré que, prenant apparemment les précautions nécessaires, l'anaérobiose peut, sans oxygène, continuer longtemps. C'est ainsi que je pus faire se succéder sept fermentations butyliques sans air; mais à la septième je me mis à douter si les bactéries s'étaient modifiées, ou s'il y avait eu infection par des ferments butyriques provenant du dehors.

[2]) C'est pourquoi j'ai proposé jadis de dénommer ces organismes „anaérobies temporaires". Mais à présent que j'en viens de plus en plus à conclure que les „obligatoires" eux mêmes ne vivent que temporairement sans oxygène, je n'attache plus guère de valeur à ce terme.

plètement impossible; mais comme il en est ainsi chez les organismes facultativement anaérobies, nous sommes conduit par analogie à l'admettre partout ailleurs, également chez les anaérobies obligatoires. L'oxygène libre serait donc aussi une condition indispensable de l'existence chez ces derniers. On se persuadera d'autant mieux de cette vraisemblance en se rendant compte de la facilité avec laquelle on démontre que ces organismes, non seulement supportent et consomment l'oxygène, mais le recherchent, et que ce gaz favorise même des fonctions aussi importantes que le développement et la motilité. Cela prouve dans tous les cas qu'il y a plus ici qu'une simple „consommation", s'il est vrai que le terme „besoin" en dit peut-être trop pour le moment. Il semble d'autre part incontestable que les anaérobies obligatoires fournissent des milliers de générations nouvelles sans contact nouveau avec l'oxygène libre; et l'hypothèse réclame donc que l'on admette une action catalytique tout à fait spéciale des traces d'oxygène, accumulées en réserve dans les corps bactériens. Cette action n'est pas comparable p. ex. à celle du potassium, du magnésium ou de quelque autre élément indispensable en très petite quantité à l'existence, d'abord parce que ces dernières quantités sont encore d'un tout autre ordre, colossales en comparaison de la réserve oxygénée, et ensuite parce que ces éléments peuvent être empruntés aux combinaisons chimiques les plus diverses. C'est précisément la nécessité que l'oxygène soit libre qui rend si difficile une représentation déterminée de son action. On l'éclaircirait jusqu'à un certain point si l'on pouvait démontrer que les matières nutritives peuvent renfermer une forme d'oxygène lâchement combinée, accessible aux anaérobies; et déjà Pasteur a émis l'hypothèse que l'oxygène en présence dans le moût de bière, et que l'on ne peut en tirer par l'ébullition ou le vide, permet l'anaérobiose de la levûre. Mais les faits sont en désaccord avec cette explication, et, comme je l'ai dit ailleurs, nous sommes forcés d'admettre chez la levûre de bière et les autres organismes facultativement anaérobies, l'existence d'une réserve d'oxygène libre dans la cellule même, ce qui permet temporairement l'anaérobiose par un processus inexplicable à présent. L'analogie, appuyée des faits ci-dessus rapportés, conduit à la même conclusion pour les anaérobies obligatoires.

SUR LES VIBRATIONS DE SYSTÈMES PORTANT DES CHARGES ÉLECTRIQUES ET PLACÉS DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

PAR

H. A. LORENTZ.

---

§ 1. La plupart des raies spectrales, chez lesquelles on a observé le phénomène de ZEEMAN, se transforment sous l'influence des forces magnétiques en triplets, conformément à la théorie élémentaire bien connue, ou en doublets quand on observe dans le sens des lignes de force. Plusieurs autres raies cependant présentent des phénomènes plus compliqués. M. CORNU [1]) a montré que la raie D_1, au lieu d'un triplet, devient un quadruplet, dont les composantes extrêmes sont polarisées parallèlement aux lignes de forces, les composantes moyennes perpendiculairement à ces lignes. Des quadruplets analogues ont été observés dans quelques autres cas. Parfois [2]), chez les triplets et les quadruplets, les composantes extrêmes et moyennes présentent une polarisation inverse du sens ordinaire; et MM. MICHELSON [3]), PRESTON [4]) et d'autres ont observé chez certaines raies un dédoublement en cinq, six composantes ou même davantage.

Je me propose de montrer comment certaines hypothèses relatives au mécanisme de l'émission lumineuse peuvent conduire à une explication de pareilles raies multiples. Bien que cette explication ne doive aucunement être considérée comme définitive et qu'on puisse peut-être remplacer mes hypothèses par d'autres beaucoup plus appropriées, il semble

---

[1]) CORNU, *Comptes rendus*, T. 126.

[2]) BECQUEREL et DESLANDRES, *Comptes rendus*, T. 127, p. 18.

[3]) MICHELSON, *Phil. Mag.*, Vol. 45, p. 348.

[4]) PRESTON, *ibid.* p. 325.

y avoir quelque intérêt à considérer les exemples de systèmes vibrants que j'ai imaginés. Du reste, je suis d'autant moins porté à attacher trop de valeur à mes hypothèses spéciales que je n'ai tâché que dans un seul cas, celui du quadruplet de M. CORNU, de déduire de ma théorie les détails des observations, et que dans cet effort je n'ai eu qu'un succès médiocre.

§ 2. Le fait que les composantes dans lesquelles une raie se divise dans le champ magnétique sont dans beaucoup de cas tout aussi nettes que la raie primitive, permet de conclure que les durées de vibration de toutes les particules lumineuses dans la source de lumière subissent exactement la même modification. Ceci n'est possible que si toutes les particules prennent dans le champ magnétique la même orientation, ou bien si l'influence des forces magnétiques reste la même quelle que soit la position d'une particule. A cause des difficultés qu'on rencontre dans la première de ces deux hypothèses [1]), j'ai admis que les particules lumineuses sont sphériques et présentent dans tous les sens les mêmes propriétés. Il en peut être ainsi, même si les atomes chimiques ont une structure beaucoup plus complexe; en effet, l'ion sphérique qui produit la lumière n'est peut-être qu'une très petite partie de l'atome entier [2]).

Ainsi que je l'ai montré dans un autre mémoire [3]), on peut obtenir une raie triple quand, parmi les modes de vibration simples dont le système est susceptible, il y en a trois pour lesquels, en l'absence d'un champ magnétique, la durée de vibration est la même. Ce qu'on peut exprimer encore en disant que le système possède trois degrés de liberté équivalents. Plus tard M. PANNEKOEK [4]) remarqua qu'on peut obtenir une raie quadruple quand il y a, dans le même sens, quatre degrés de liberté équivalents, et en général une division en n composantes quand n modes de vibration simples ont la même période.

Or si l'on considère non pas les vibrations les plus lentes dont un système sphérique est capable, mais les vibrations d'un ordre supérieur

---

[1]) Voir LORENTZ, *Verslag der Vergad. Akademie van Wetenschappen*, VI, p. 197, et *Arch. Néerl.*, Sér. 2, T. 2, p. 5.

[2]) Voir LORENTZ, *Verslag der Vergad. Akademie van Wetenschappen*, VI, p. 514.

[3]) *Wied. Ann.*, Bd. 63, p. 278.

[4]) *Verslag der Vergad. Akademie van Wetenschappen*, VII, p. 120.

quelconque, il y aura en réalité plus de trois degrés de liberté équivalents.

§ 3. Le premier système que je considérerai se compose d'une surface sphérique de rayon a, recouverte d'une charge électrique. Cette charge, que nous supposerons liée à la matière pondérable de la couche sphérique, aura à l'état d'équilibre une densité superficielle σ que je supposerai égale dans tous les points de la sphère; soit d'autre part ρ la densité superficielle de la matière pondérable. J'admettrai que les points de la surface sphérique ne peuvent se déplacer que dans la surface elle-même; que dans ce mouvement chaque élément conserve sa charge, ce qui donnera lieu à des „condensations" et „dilatations" de la charge; et que finalement chaque particule est ramenée vers sa position d'équilibre par une force, qui est proportionnelle au déplacement tant que les vibrations sont infiniment petites. Soit $\mathfrak{a}$ le déplacement; alors la force sera

$$-k^2\,\mathfrak{a},$$

par unité de surface, la constante k^2 étant la même dans tous les points de la sphère. Pour simplifier j'admettrai qu'aucune force élastique ne soit mise en jeu par les déplacements relatifs d'un point de la couche par rapport à l'autre. L'unique lien qui unisse les divers points, et qui en fasse un seul et même système, ce sont les forces électriques qu'ils exercent les uns sur les autres. Or celles-ci se réduisent aux actions électrostatiques ordinaires quand, comme il arrivera en réalité, la longueur d'onde des vibrations émises est très grande en comparaison du diamètre de la sphère. Dans ce cas, les forces qui existent à un moment déterminé, peuvent être calculées comme si le système se trouvait constamment dans la position qu'il occupe à cet instant. Les forces sont donc déterminées par la configuration (toujours en dehors du champ magnétique); il n'y a pas de „résistances" dépendant des vitesses, et les vibrations ne sont pas éteintes. En effet, si la longueur d'onde est beaucoup plus grande que les dimensions d'un système, on peut négliger la perte d'énergie qui est due au rayonnement.

§ 4. Tant qu'il n'y a pas de champ magnétique, la sphère peut vibrer de la manière suivante.

Soit Y_h une fonction de Laplace d'ordre h, c'est-à-dire une fonction

déterminée par la direction de la ligne r qui unit le centre de la sphère au point considéré, et telle que $r^h Y_h$ satisfait à l'équation de Laplace. Alors, à un moment quelconque, le déplacement d'un point de la surface sphérique est donné par

$$p \frac{\partial Y_h}{\partial l}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

l étant, au point considéré, la direction dans la surface sphérique, dans laquelle Y_h varie le plus rapidement, et $\frac{\partial Y_h}{\partial l}$ étant considéré comme un vecteur dans cette direction. Le facteur p est le même en tous les points de la sphère et de la forme

$$q \cos (n_h t + c); \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

la fréquence des vibrations est donc représentée par n_h.

Les déplacements déterminés par (1) auront modifié la densité; elle ne sera plus σ, mais

$$\sigma + h(h+1) \frac{\sigma}{a^2} p Y_h.$$

Ce qui donne, pour la force électrique agissant le long de la surface,

$$-4\pi V^2 \frac{h(h+1)}{2h+1} \cdot \frac{\sigma}{a} p \frac{\partial Y_h}{\partial l}$$

(V étant la vitesse de la lumière), et par suite pour la force par unité de surface, comme on peut en poser la charge $= \sigma$,

$$-4\pi V^2 \frac{h(h+1)}{2h+1} \cdot \frac{\sigma^2}{a} p \frac{\partial Y_h}{\partial l}.$$

L'équation du mouvement sera donc

$$\sigma \ddot{p} \frac{\partial Y_h}{\partial l} = -k^2 p \frac{\partial Y_h}{\partial l} - 4\pi V^2 \frac{h(h+1)}{2h+1} \frac{\sigma^2}{a} p \frac{\partial Y_h}{\partial l},$$

par conséquent $\frac{\partial Y_h}{\partial l}$ disparaît, et la fréquence n_h est déterminée par la formule

$$\rho\, n_h^{\,2} = k^2 + 4\pi V^2 \frac{h(h+1)}{2h+1} \cdot \frac{\sigma^2}{a} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Ceci montre que la fréquence est la même quelle que soit la fonction de Laplace de l'ordre h que l'on choisisse.

Les vibrations les plus lentes correspondent à $h = 1$, celles du second ordre à $h = 2$, etc. Mais il y aura différents modes de mouvement pour lesquels h a la même valeur.

Dans le cas des vibrations considérées il y a une énergie cinétique représentée par

$$T = \tfrac{1}{2}\rho \dot{p}^2 \int \left(\frac{\partial Y_h}{\partial l}\right)^2 d\omega.$$

Or cette expression, où $d\omega$ est un élément de la surface sphérique, peut en vertu des propriétés des fonctions de Laplace s'écrire aussi

$$T = \tfrac{1}{2} h(h+1) \frac{\rho}{a^2} \dot{p}^2 \int Y_h^2\, d\omega.$$

L'énergie potentielle est donnée par

$$U = 2\pi V^2 \frac{h^2(h+1)^2}{2h+1} \frac{\sigma^2}{a^3} p^2 \int Y_h^2\, d\omega + \tfrac{1}{2} k^2 p^2 \int \left(\frac{\partial Y_h}{\partial l}\right)^2 d\omega =$$

$$= \left[2\pi V^2 \frac{h^2(h+1)^2}{2h+1} \frac{\sigma^2}{a^3} + \tfrac{1}{2} h(h+1) \frac{1}{a^2} k^2\right] p^2 \int Y_h^2\, d\omega.$$

Introduisons dans cette expression, pour abréger, les deux constantes

$$A_h = 4\pi V^2 \frac{h^2(h+1)^2}{2h+1} \frac{\sigma^2}{a^3} + h(h+1) \frac{k^2}{a^2}$$

et

$$B_h = h(h+1) \frac{\rho}{a^2};$$

alors

$$T = \tfrac{1}{2} B_h \dot{p}^2 \int Y_h^2\, d\omega$$

et

$$U = \tfrac{1}{2} A_h p^2 \int Y_h^2\, d\omega.$$

§ 5. Imaginons à présent qu'on prenne pour h un nombre déterminé, et que l'on se borne à des vibrations correspondant à des fonctions de Laplace de cet ordre. Ces vibrations ont toutes la même fréquence n_h, mais peuvent encore différer entre elles par la fonction choisie Y_h, c'est-à-dire par la position des pôles qui déterminent cette fonction. Il peut d'ailleurs aussi se faire que des vibrations, répondant à diverses fonctions d'ordre h, avec des amplitudes et des phases quelconques, existent simultanément.

Cependant il n'y a qu'un nombre restreint de modes de mouvement indépendants les uns des autres; en effet, une fonction de Laplace quelconque d'ordre h peut être formée au moyen de $2h+1$ fonctions analogues du même ordre, qu'on peut choisir arbitrairement, pourvu seulement qu'elles soient indépendantes les unes des autres. Il n'y a donc pas un nombre infini de degrés de liberté équivalents, mais seulement $2h+1$, de la fréquence n_h. Supposons à présent que l'on choisisse $2h+1$ fonctions de Laplace déterminées d'ordre h, telles que l'on puisse en constituer toutes les autres fonctions du même ordre. Représentons ces fonctions, que je nommerai „fondamentales", par

$$Y_{h1}, \quad Y_{h2}, \quad Y_{h3} \text{ etc.};$$

alors, dans l'état de mouvement le plus général que nous ayons maintenant à considérer, nous pourrons écrire pour le déplacement

$$\mathfrak{a} = p_1 \frac{\partial Y_{h1}}{\partial l} + p_2 \frac{\partial Y_{h2}}{\partial l} + p_3 \frac{\partial Y_{h3}}{\partial l} + \text{etc.}, \quad . \quad . \quad (4)$$

équation dans laquelle chaque terme, de la manière indiquée au § 4, représente un vecteur le long de la surface sphérique.

Dans les divers termes l n'indique donc pas la même direction.

On trouve facilement, pour l'énergie potentielle et l'énergie cinétique dans l'état représenté par (4)

$$U = \tfrac{1}{2} a_{11} p_1^2 + \tfrac{1}{2} a_{22} p_2^2 + \tfrac{1}{2} a_{33} p_3^2 + \text{etc.} \ldots +$$
$$+ a_{12} p_1 p_2 + a_{13} p_1 p_3 + \text{etc.},$$

$$T = \tfrac{1}{2} b_{11} \dot{p}_1^2 + \tfrac{1}{2} b_{22} \dot{p}_2^2 + \tfrac{1}{2} b_{33} \dot{p}_3^2 + \text{etc.} \ldots +$$
$$+ b_{12} \dot{p}_1 \dot{p}_2 + b_{13} \dot{p}_1 \dot{p}_3 + \text{etc.},$$

où

$$a_{\mu\mu} = A_h \int Y^2_{h\mu}\, dx, \qquad a_{\mu\nu} = A_h \int Y_{h\mu}\, Y_{h\nu}\, dx,$$

$$b_{\mu\mu} = B_h \int Y^2_{h\mu}\, dx, \qquad b_{\mu\nu} = B_h \int Y_{h\mu}\, Y_{h\nu}\, dx.$$

Si l'on se propose seulement de considérer les vibrations d'ordre h, on peut faire abstraction des autres degrés de liberté du système, et considérer les $2h+1$ quantités $p_1, p_2, p_3 \ldots$ comme les coordonnées générales qui déterminent la position du système. L'équation du mouvement relative à l'ordonnée p_μ est alors

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{p}_\mu}\right) = -\frac{\partial U}{\partial p_\mu}.$$

S'il y a encore d'autres forces que celles considérées jusqu'à présent et si nous indiquons par Q_μ les composantes générales de ces nouvelles forces, l'équation devient

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{p}_\mu}\right) = -\frac{\partial U}{\partial p_\mu} + Q_\mu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

§ 6. Quand un système portant une charge électrique vibre dans un champ magnétique, les particules subiront des forces proportionnelles à leur charge; par unité de charge ces forces sont déterminées, de la manière connue, par le produit vecteur de la vitesse et de la force magnétique. Supposons que le système, avant qu'il n'y ait un champ magnétique, se trouve dans un état de mouvement A de fréquence n; alors, à cause des vitesses du système, le champ magnétique, dès qu'il est produit, donnera lieu à certaines forces électromagnétiques F, qui évidemment changent de direction avec la même fréquence n. La question de savoir quel mouvement ces forces communiqueront au système, peut être envisagée comme un problème de résonnance ou de vibrations forcées. En général, les forces F feront vibrer le système dans un ou plusieurs de ses autres états de mouvement B. Si un de ces modes de mouvement B est tel que pour des déplacements infiniment petits qui lui correspondent le travail des forces F ne soit pas 0, on peut être sûr que ce mouvement se produira.

Il ne peut y avoir d'influence directe des forces F sur l'état A, qui leur a donné naissance, attendu que la force électro-magnétique pro-

voquée par le mouvement d'une particule est perpendiculaire à la direction de la vitesse, et que, par conséquent, le travail est 0 pour un mouvement de cette espèce.

Quant aux autres modes de mouvement, tout dépend de la fréquence. Si la fréquence n' d'un mode de mouvement B diffère considérablement de la fréquence n des forces F, alors ces forces ne produiront qu'une très faible vibration dans le mode B, avec une fréquence n. En effet, les observations montrent que les forces F sont très petites en comparaison des autres forces du système. De même que les forces F elles-mêmes, l'amplitude du mouvement B qu'elles produisent sera proportionnelle à l'intensité du champ H; les forces électro-magnétiques F' que les vitesses B feront naître à leur tour seront de petites quantités d'ordre H^2. On pourra faire abstraction de la réaction de ces forces sur l'état de mouvement A.

Il en est tout autrement si parmi les mouvements B il y en a un dont la fréquence est égale à celle de A. Dans ce cas, sous l'influence des forces F, un mouvement B de grande amplitude sera possible; le calcul montre que cette amplitude devient comparable à celle de la vibration A elle-même. Quant aux forces électromagnétiques F' qui se produisent dans ce mouvement B, elles modifieront le mouvement original A et c'est dans la *période* que leur influence se montrera. Pour comprendre ceci il faut remarquer que les forces F ont la même phase que les vitesses dans le mouvement A, et que par suite leur phase diffère d'un quart de vibration de celle des déplacements A. Or les déplacements dans l'état B devront avoir même phase (ou la phase opposée) que les forces F. La phase des forces F' différera donc d'un quart de vibration de celle des forces F; elle sera ainsi la même que celle des déplacements A ou lui sera opposée. C'est précisément pour cette raison que les forces F' doivent modifier la période du mouvement A.

On voit aussi que les mouvements simultanés A et B différeront en phase d'un quart de vibration. C'est pour cela que la lumière émise parallèlement aux lignes de force est circulairement polarisée.

§ 7. Comme en vertu de ce qui précède les vibrations d'ordre h ne peuvent subir aucune influence sensible, dans le champ magnétique, de la part des vibrations d'un autre ordre, nous pouvons toujours considérer isolément les vibrations d'ordre h. Or le terme Q_μ dans

l'équation (5) est déterminé par la condition que le travail des forces électro-magnétiques pour un déplacement infiniment petit δp_μ doit être représenté par $Q_\mu \, \delta p_\mu$. Et comme les forces en question sont des fonctions linéaires des vitesses $\dot{p}$, Q_μ doit avoir la forme suivante:

$$Q_\mu = \Sigma_\nu \, \varepsilon_{\mu\nu} \dot{p}_\nu. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Les coëfficients ε se laissent calculer en introduisant à côté de chaque fonction de Laplace $Y_{h\mu}$ la fonction

$$W_{h\mu} = r^h \, Y_{h\mu},$$

dans laquelle r représente la distance au centre de la sphère. On trouve alors, quand la force magnétique H est dirigée dans le sens de l'axe des z, comme nous l'admettrons dans la suite:

$$\varepsilon_{\mu\nu} = \frac{H\sigma}{a^{2h+2}} \int z \begin{vmatrix} x, & y, & z, \\ \frac{\partial W_{h\mu}}{\partial x}, & \frac{\partial W_{h\mu}}{\partial y}, & \frac{\partial W_{h\mu}}{\partial z} \\ \frac{\partial W_{h\nu}}{\partial x}, & \frac{\partial W_{h\nu}}{\partial y}, & \frac{\partial W_{h\nu}}{\partial z} \end{vmatrix} d\omega \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Le centre de la sphère a été pris comme origine des coordonnées.

Nous supposerons que l'axe des y est dirigé vers l'endroit occupé par l'observateur, quand il veut étudier les phénomènes perpendiculairement aux lignes de force.

Parfois aussi nous représenterons les fonctions fondamentales par des indices exprimant la position des pôles. C'est ainsi que Y_x est la fonction du premier ordre, dont le pôle est situé au point d'intersection de l'axe positif des x avec la surface sphérique, Y_{xy} la fonction du deuxième ordre, ayant pour pôles les points d'intersection avec l'axe positif des x et l'axe positif des y, Y_{xx} la fonction zonale dont les deux pôles coïncident au point d'intersection avec l'axe des x, etc. Si l'on se sert de cette notation l'indice exprimant l'ordre peut être laissé de côté.

On déduit de (7)

$$\varepsilon_{\mu\mu} = 0, \qquad \varepsilon_{\nu\mu} = - \varepsilon_{\mu\nu},$$

ce qui doit être vrai dans tous les cas.

§ 8. Examinons maintenant en premier lieu les vibrations correspondant à une fonction de Laplace du premier ordre.

Choisissons comme fonctions fondamentales

$$Y_{11} = Y_x, \qquad Y_{12} = Y_y, \qquad Y_{13} = Y_z,$$

de sorte que

$$W_{11} = x, \qquad W_{12} = y, \qquad W_{13} = z.$$

Il viendra alors

$$\begin{aligned}
a_{11} &= a_{22} = a_{33} = {}^4/_3\,\pi\, a^2 A_1, \\
a_{12} &= a_{23} = a_{31} = 0, \\
b_{11} &= b_{22} = b_{33} = {}^4/_3\,\pi\, a^2 B_1 = {}^8/_3\,\pi\,\rho, \\
b_{12} &= b_{23} = b_{31} = 0, \\
\varepsilon_{12} &= {}^4/_3\,\pi\, H\sigma, \qquad \varepsilon_{13} = \varepsilon_{23} = 0.
\end{aligned}$$

Les équations du mouvement deviennent donc, si l'on remplace a_{11}, b_{11} et ε_{12} par α_1, β_1 et ε_1 :

$$\beta_1\,\ddot{p}_1 = -\alpha_1\, p_1 + \varepsilon_1\,\dot{p}_2, \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

$$\beta_1\,\ddot{p}_2 = -\alpha_1\, p_2 - \varepsilon_1\,\dot{p}_1, \quad \ldots\ldots \quad (9)$$

$$\beta_1\,\ddot{p}_3 = -\alpha_1\, p_3.$$

D'où il résulte d'abord qu'en dehors du champ magnétique, c'est-à-dire pour $\varepsilon_1 = 0$, la fréquence n_1 de toutes les vibrations est représentée par

$$n_1{}^2 = \frac{\alpha_1}{\beta_1} = \frac{A_1}{B_1},$$

ce qui se déduit aussi de (3).

Dans le cas où il y a un champ magnétique, les vibrations suivant Y_z ont encore la même fréquence, tandis qu'il y a deux états de mouvement d' une fréquence modifiée. Admettons en effet que p_1 et p_2 renferment le temps dans le facteur e^{int}, alors on verra qu'en négligeant les termes de l'ordre H^2 on peut satisfaire aux équations (8) et (9) par

$$p_2 = +\,i p_1, \qquad n = n_1 + n'_1$$

et par

$$p_2 = -ip_1, \qquad n = n_1 - n'_1,$$

où

$$n'_1 = \frac{\varepsilon_1}{2\beta_1} = \frac{H\sigma}{4\rho};$$

ou bien, $e = 4\pi a^2 \sigma$ étant la charge électrique entière et $m = 4\pi a^2 \rho$ la masse entière,

$$n'_1 = \frac{He}{4m}.$$

Comment, en ne considérant que la partie réelle des valeurs données, on obtient des états de mouvement, dans lesquels il existe entre les vibrations correspondant à Y_x et Y_y une différence de phase dans l'un ou l'autre sens de $^1/_4$ de vibration, c'est ce qu'il est inutile de démontrer.

Les vibrations qui sont déterminées par Y_x, Y_y ou Y_z peuvent être décrites sommairement comme une oscillation de la charge électrique suivant un des axes de coordonnées; en d'autres termes, il y a dans ces vibrations un moment électrique variable parallèle à l'un des axes. L'état de mouvement que nous venons d'étudier ressemble donc beaucoup à celui que l'on admet dans la théorie élémentaire du phénomène de Zeeman. Il n'est donc guère étonnant que l'on se trouve conduit aux mêmes raies doubles et triples que dans cette théorie. Il n'y a que cette différence que pour les mêmes valeurs de e et m la modification n'_1 de la fréquence est moitié moindre que dans la théorie élémentaire.

§ 9. Dans l'étude des vibrations du deuxième ordre nous choisissons comme fonctions fondamentales:

$$Y_{21} = Y_{xy}, \quad Y_{22} = Y_{x'y'}, \quad Y_{23} = Y_{xz}, \quad Y_{24} = Y_{yz}, \quad Y_{25} = Y_{zz}.$$

Les indices x' et y' se rapportent aux deux axes OX' et OY', qui s'obtiennent par la rotation de OX et OY autour de l'axe des z, et dont le premier est la bissectrice de l'angle formé par OX et OY.

A ces cinq fonctions fondamentales, auxquelles on peut effectivement ramener toutes les fonctions de Laplace du deuxième ordre, correspondent les expressions suivantes:

$$W_{21} = {}^3/_2\, xy, \quad W_{22} = {}^3/_2\, x'y' = {}^3/_4\,(y^2 - x^2),$$

$$W_{23} = {}^3/_2\, xz, \qquad W_{24} = {}^3/_2\, yz$$

$$W_{25} = {}^1/_2\,(-x^2 - y^2 + 2z^2).$$

Si l'on pose

$${}^1/_5\,\pi a^2 A_2 = \alpha_2, \quad {}^1/_5\,\pi a^2 B_2 = \beta_2, \quad {}^3/_5\,\pi H\sigma = \varepsilon_2,$$

les divers coëfficients prennent les valeurs suivantes:

$$a_{11} = a_{22} = a_{33} = a_{44} = 3\alpha_2, \quad a_{55} = 4\alpha_2$$

$$b_{11} = b_{22} = b_{33} = b_{44} = 3\beta_2, \quad b_{55} = 4\beta_2$$

$$\varepsilon_{12} = +2\varepsilon_2, \qquad \varepsilon_{21} = -2\varepsilon_2$$

$$\varepsilon_{34} = +\varepsilon_2, \qquad \varepsilon_{43} = -\varepsilon_2.$$

Les coëfficients qui ont été omis sont tous nuls.

Les équations du mouvement deviennent:

$$3\beta_2\ddot{p}_1 = -3\alpha_2 p_1 + 2\varepsilon_2\dot{p}_2 \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

$$3\beta_2\ddot{p}_2 = -3\alpha_2 p_2 - 2\varepsilon_2\dot{p}_1 \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

$$3\beta_2\ddot{p}_3 = -3\alpha_2 p_3 + \varepsilon_2\dot{p}_4 \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

$$3\beta_1\ddot{p}_4 = -3\alpha_2 p_4 - \varepsilon_2\dot{p}_3 \quad \ldots\ldots \quad (13)$$

$$\beta_2\ddot{p}_5 = -\alpha_2 p_5.$$

En dehors du champ magnétique, la fréquence de toutes ces vibrations est donc déterminée par

$$n_2^2 = \frac{\alpha_2}{\beta_2} = \frac{A_2}{B_2}.$$

Dans le champ magnétique les vibrations répondant à W_{22} ont encore cette même fréquence. Si ensuite nous continuons à nous servir d'expressions renfermant le facteur e^{int}, il sera satisfait aux équations (10) et (11) par les valeurs

$$p_2 = +ip_1, \qquad n = n_2 + n'_2,$$

et de même par

$$p_2 = -ip_1, \qquad n = n_2 - n'_2,$$

où l'on a

$$n'_2 = \frac{\varepsilon_2}{3\beta_2} = \frac{H\sigma}{6\rho} = \frac{H\mathrm{e}}{6m}.$$

Or ces valeurs conduisent à deux états de mouvement, dont chacun se compose d'une vibration Y_{xy}, combinée à une vibration $Y_{x'y'}$, les amplitudes étant égales, et les phases différant d'un quart de vibration.

Les équations (12) et (13) conduisent à deux combinaisons pareilles d'une vibration Y_{xz} et d'une autre Y_{yz}, la fréquence de la première étant

$$n_2 + \tfrac{1}{2} n'_2,$$

et celle de la seconde

$$n_2 - \tfrac{1}{2} n'_2.$$

§ 10. On se trouve conduit à des résultats analogues quand on admet qu'une charge est répartie sur un espace sphérique avec la densité uniforme σ, et que chaque élément de volume subit, après un écart $\mathfrak{a}$ de sa position d'équilibre, une force qui l'y ramène, et est proportionnelle au déplacement. Soient, par unité de volume, $k^2\mathfrak{a}$ cette force et ρ la masse, supposée invariable, et imaginons que la sphère ait aussi une charge de densité $-\sigma$, qui cependant est immobile. On trouve alors qu'un état de mouvement est possible, dans lequel en chaque point

$$\mathfrak{a} = p\,\frac{\partial W_h}{\partial l} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Dans cette expression, $W_h = r^h Y_h$, tandis que le quotient différentiel représente un vecteur dans la direction où W_h croît le plus rapidement, et d'une grandeur déterminée par l'augmentation par unité de longueur dans ce sens.

Le facteur p est de nouveau de la forme (2), et l'on trouve actuellement

$$\rho\, n_h^2 = k^2 + 4\pi V^2 \frac{h\sigma^2}{2h+1}.$$

Ce résultat montre une particularité qui nous rappelle un phénomène bien connu dans les séries de raies spectrales. C'est que, si on élève progressivement le nombre h, la valeur de n_h ne croît pas indéfiniment mais converge vers une limite déterminée.

Maintenant encore chaque état de vibration répond à une fonction de Laplace, cette fois-ci de la manière exprimée par l'équation (14); et l'on peut de nouveau tout rapporter à certaines fonctions fondamentales, et opérer ensuite comme dans les paragraphes précédents. Je ne donnerai pas ici la marche de ces calculs, et me contenterai de dire que dans le champ magnétique, pour les vibrations du premier ordre, on trouve les trois périodes

$$n_1 \text{ et } n_1 \pm \frac{H\mathrm{e}}{2m},$$

et pour les vibrations du deuxième ordre les cinq périodes

$$n_2,\ n_2 \pm \frac{H\mathrm{e}}{2m},\quad n_2 \pm \frac{H\mathrm{e}}{4m}.$$

On entendra de nouveau par e et m respectivement la charge et la masse entières.

§ 11. Les équations du mouvement pour l'éther environnant peuvent servir à déterminer la nature des vibrations émises par les systèmes que nous venons d'examiner. Les expressions que l'on trouve pour les composantes du déplacement diélectrique contiennent des termes inversément proportionnels à la première puissance de la distance r au centre de la sphère, mais aussi des termes inversément proportionnels à des puissances supérieures de r. Il est évident que seuls les premiers termes déterminent le rayonnement lumineux. Or tandis que ces termes ont pour les vibrations du premier ordre une forme bien connue, ils présentent chez les vibrations du deuxième ordre cette particularité qu'ils renferment le facteur $\frac{a}{\lambda}$, a étant le rayon de la sphère et λ la longueur d'onde de la lumière émise. En conséquence, si les déplacements dans ou sur la sphère vibrante sont chez les vibrations Y_2 du même ordre de grandeur que chez les vibrations Y_1, la lumière émise par les premières sera bien plus faible que celle émise par les secondes. En

effet, d'après ce que nous savons des dimensions moléculaires, $\frac{a}{\lambda}$ est une fraction très petite. Il doit en être ainsi, puisqu'autrement les vibrations s'éteindraient si vite que les raies spectrales deviendraient moins nettes qu'elles ne le sont.

On pourrait croire que l'amplitude des vibrations Y_2 sur la sphère elle-même pourrait dépasser si notablement celle des vibrations Y_1 que, malgré le facteur $\frac{a}{\lambda}$, les vibrations Y_2 pourraient produire une radiation sensible. En admettant un instant qu'il en est ainsi, malgré que la chose me parût très improbable, j'ai recherché ce qu'on devrait voir d'après les résultats donnés ci-dessus, si l'on observe dans une direction perpendiculaire aux lignes de force. J'ai été conduit ainsi précisément au quadruplet de Cornu. Il est vrai que nos résultats indiquent un quintuplet, mais, dans le cas de la couche sphérique aussi bien que dans celui de la sphère pleine, la raie médiane de ce quintuplet a l'intensité 0. Je trouvai toutefois que dans l'observation le long des lignes de forces ce ne sont pas, comme il arrive en réalité, les deux raies extérieures, mais les deux composantes moyennes du quadruplet qui devraient persister. Ceci suffit à nous faire revenir absolument de l'idée que l'influence du facteur $\frac{a}{\lambda}$ serait compensée par une grande amplitude sur la sphère. Nous sommes bien forcés d'admettre que les vibrations correspondant à des fonctions du deuxième ordre ne peuvent effectivement émettre aucune lumière perceptible. Pourquoi elles ne le peuvent, dans le cas où a est extrêmement petit en comparaison de λ, c'est ce qui est évident; en effet, on a alors sur la sphère, et dans le voisinage immédiat les uns des autres, des déplacements égaux et opposés de charges égales.

Les sphères considérées ne peuvent pas davantage émettre de lumière en vertu de leurs vibrations d'ordre supérieur au deuxième; et il est bien clair que quelque chose d'analogue s'appliquerait à des systèmes d'une autre nature. Pour les mêmes raisons un corps sonore dont les parties se trouvent dans des phases diverses n'émettra pas de son perceptible, quand ses dimensions sont très petites en comparaison de la longueur d'onde dans l'air. Le fait qu'un diapason (sans résonateur) produit un son si peu intense tient à ce que la distance des deux branches est si faible en comparaison de λ.

Admettons donc que tous les rayons lumineux émis par une flamme soient dus en réalités à des vibrations „du premier ordre", j'entends par là des vibrations dans lesquelles il y a un moment électrique variable dans une direction déterminée, sans vouloir dire que ces vibrations dépendent précisément d'une fonction de Laplace. En partant de cette hypothèse on démontre sans peine que les seules composantes qui peuvent persister dans les observations parallèlement au champ magnétique sont celles qui sont polarisées dans la direction des lignes de force, si l'observation se fait perpendiculairement à ces lignes. C'est ce que toutes les observations confirment.

§ 12. Le seul moyen que j'aie pu imaginer d'attribuer aux vibrations du deuxième ordre un certain rôle dans la radiation et d'expliquer ainsi les raies multiples dans le phénomène de ZEEMAN, consiste à supposer que dans la source lumineuse il y a non seulement des vibrations primaires, comme celles que nous avons considérées jusqu'à présent, mais encore des vibrations de combinaison, comparables aux vibrations additionnelles et différentielles de l'acoustique. M. V. A. JULIUS [1]) a déjà il y a bien des années fait remarquer que le grand nombre de différences égales qu'il y a entre les fréquences des raies d'un spectre semble indiquer l'existence de pareilles vibrations; et je ne vois pas en effet d'autre moyen d'expliquer par exemple pourquoi chez les métaux alcalins beaucoup de doublets présentent la même différence entre les nombres de vibrations de leurs constituants.

Je ferai encore remarquer que les vibrations de combinaison, cette dénomination étant prise dans un sens un peu large, peuvent prendre naissance de diverses manières. Et d'abord, cela arrive si l'on a affaire à des déplacements suffisamment grands pour que les forces élastiques (ou dans nos sphères les forces électriques) ne soient plus proportionnelles à la première puissance du déplacement. En second lieu, aussitôt que chez la couche sphérique chargée les variations de densité sont assez grandes pour que le courant de convection ne puisse plus être posé égal au produit de la vitesse par la densité *primitive*. Enfin, deux particules peuvent, à la suite de leurs vibrations, agir l'une sur l'autre avec des forces qui leur impriment un mouvement de va-et-vient. Supposons

---

[1]) V. A. JULIUS, De lineaire spectra der elementen. *Verh. der Kon. Akad. v. Wetensch.*, Deel 26.

p. ex. que deux couches sphériques, telles que nous les avons considérées, soient concentriques l'une à l'autre, et que l'une puisse osciller dans son ensemble autour d'une position d'équilibre, tandis que les charges de l'une et de l'autre vibrent de la manière considérée. C'est dans cette dernière rubrique de vibrations de combinaison que nous pouvons également ranger le cas où l'une des sphères a une charge invariable distribuée suivant une fonction de Laplace. En effet, on peut dire qu'elle vibre alors avec la fréquence zéro.

Nous n'aurons pas besoin d'hypothèses particulières relativement au mécanisme des vibrations qui résultent de la coexistence de deux vibrations primaires. Il suffira d'admettre que tout peut se passer symétriquement autour du centre d'une particule, et que si l'une des vibrations est déterminée par une expression de la forme

$$q \cos(nt + c) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

et l'autre par une expression de la forme

$$q' \cos(n't + c'), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad (16)$$

les vibrations combinées dépendent du produit

$$q q' \cos(nt + c) \cos(n't + c') = \tfrac{1}{2} q q' \cos[(n - n')t + (c - c')] + \\ + \tfrac{1}{2} q q' \cos[(n + n')t + (c + c')].$$

Des deux vibrations correspondant aux deux derniers termes je ne considérerai, pour abréger, que la première, la vibration différentielle.

§ 13. Il est facile de reconnaître, et on peut le confirmer par un exemple quelconque, que la combinaison d'une vibration du premier avec une autre du second ordre peut donner une vibration du premier ordre, c'est-à-dire une vibration qui est capable d'émettre de la lumière. Les vibrations primaires peuvent être exécutées par la même sphère ou par deux couches concentriques.

Imaginons les trois vibrations répondant aux fonctions de Laplace Y_x, Y_y et Y_z, et les cinq vibrations déterminées par Y_{xy}, $Y_{x^2y^2}$, Y_{xz}, Y_{yz}, Y_{zz}; supposons en outre que le facteur p que nous avons introduit au § 4 ait pour une des trois premières vibrations la forme (15) et pour une des cinq dernières la forme (16). Par raison de

symétrie, une combinaison de ces deux vibrations primaires ne pourra que dans un seul cas donner une vibration secondaire suivant un axe des coordonnées déterminé, savoir quand parmi les trois indices servant à désigner les deux fonctions de Laplace l'indice relatif à l'axe en question se retrouve un nombre impair de fois. C'est ainsi p. ex. que la combinaison de la vibration Y_{xy} avec la vibration Y_x peut bien fournir une vibration secondaire suivant l'axe des y, mais non suivant l'axe des x.

En considérant les vibrations secondaires, il faut encore tenir compte de leur amplitude. Celle-ci sera dans chaque cas particulier proportionnelle au produit qq', et s'obtiendra donc en multipliant ce dernier par un certain „facteur d'amplitude".

Supposons que l'une des deux vibrations primaires a et b dont il s'agit, p. e. la première a, soit décomposée en quelques composantes, p. ex. a_1, a_2 etc. Alors on voit facilement que la vibration secondaire $\{a, b\}$ se compose des vibrations secondaires $\{a_1, b\}$, $\{a_2, b\}$, etc. En se servant de ce théorème, on peut exprimer tous les facteurs d'amplitude en fonction d'un entre eux. Représentons en effet ces facteurs par les signes $[Y_{xx}, Y_x]_x$ etc., le dernier indice désignant la direction de la vibration secondaire; il faut alors p. ex. que

$$[Y_{yy}, Y_x]_x = [Y_{zz}, Y_x]_x$$

et que

$$[Y_{xx}, Y_x]_x + [Y_{yy}, Y_x]_x + [Y_{zz}, Y_x]_x = 0.$$

Cette dernière égalité doit exister parce que les fonctions du deuxième ordre sont liées par la relation

$$Y_{xx} + Y_{yy} + Y_{zz} = 0.$$

Si donc on pose

$$[Y_{xx}, Y_x]_x = \varkappa,$$

alors

$$[Y_{yy}, Y_x]_x = -\tfrac{1}{2}\varkappa, \qquad [Y_{zz}, Y_x]_x = -\tfrac{1}{2}\varkappa,$$

et l'on connaît par conséquent le facteur pour tous les cas où la fonction du deuxième ordre est une fonction zonale, et où son pôle est éloigné de 90° de celui de la fonction du premier ordre ou coïncide avec ce dernier. On peut par une décomposition appropriée ramener tous les autres cas à

celui-ci. On trouve ainsi les facteurs d'amplitude indiqués dans le tableau suivant; les lettres x, y, z indiquent chaque fois la direction de la vibration secondaire.

	Y_{xy}	$Y_{x'y'}$	Y_{xz}	Y_{yz}	Y_{zz}
Y_x	$+ {}^3/_4\, z\,(y)$	$- {}^3/_4\, z\,(x)$	$+ {}^3/_4\, z\,(z)$	0	$- \frac{1}{2}\, z\,(x)$
Y_y	$+ {}^3/_4\, z\,(x)$	$+ {}^3/_4\, z\,(y)$	0	$+ {}^3/_4\, z\,(z)$	$- \frac{1}{2}\, z\,(y)$
Y_z	0	0	$+ {}^3/_4\, z\,(x)$	$+ {}^3/_4\, z\,(y)$	$+ z\,(z)$.

§ 14. Il y a dans le champ magnétique trois états de mouvement du premier ordre avec les fréquences

$$n_1 + n'_1, \quad n_1 - n'_1, \quad n_1 \ldots\ldots \quad (17)$$

Nous désignerons par

$$q_1, \quad q_2, \quad q_3$$

les amplitudes de la variable p_1 (§ 8) dans les deux premiers états de mouvement et de la variable p_3 dans le dernier.

Il y a de plus cinq mouvements du deuxième ordre avec les fréquences

$$n_2 + n'_2, \quad n_2 - n'_2, \quad n_2 + \tfrac{1}{2}\, n'_2, \quad n_2 - \tfrac{1}{2}\, n'_2, \quad n_2 \ldots (18)$$

Les amplitudes de p_1 (§ 9) dans les deux premiers états, de p_3 dans les deux suivants et de p_5 dans le dernier seront désignées par

$$q'_1, \quad q'_2, \quad q'_3, \quad q'_4, \quad q'_5.$$

Il suffira actuellement de considérer deux des quinze combinaisons, et en premier lieu celle du premier mouvement du groupe (17) avec le premier du groupe (18).

Nous avons affaire, d'une part à une vibration Y_{xy}, que nous représenterons par

$$q'_1 \cos\left[(n_2 + n_2')\, t + c'\right],$$

et une vibration $Y_{x'y'}$, représentée par

$$q'_1 \cos[(n_2 + n'_2)t + c' + \tfrac{1}{2}\pi];$$

d'autre part à une vibration Γ_x

$$q_1 \cos[(n_1 + n'_1)t + c]$$

et une vibration Γ_y

$$q_1 \cos[(n_1 + n'_1)t + c + \tfrac{1}{2}\pi].$$

Consultant le tableau du § précédent, nous obtiendrons une vibration

$$\begin{aligned} &{}^3/_4\, z\, q_1\, q'_1 \cos[(n_2 - n_1 + n'_2 - n'_1)t + c' - c - \tfrac{1}{2}\pi] - \\ &- {}^3/_4\, z\, q_1\, q'_1 \cos[(n_2 - n_1 + n'_2 - n'_1)t + c' - c + \tfrac{1}{2}\pi] = \\ &= {}^3/_2\, z\, q_1\, q'_1 \cos[(n_2 - n_1 + n'_2 - n'_1)t + c' - c - \tfrac{1}{2}\pi] \end{aligned}$$

suivant l'axe des x, et une vibration

$$\begin{aligned} &{}^3/_4\, z\, q_1\, q'_1 \cos[(n_2 - n_1 + n'_2 - n'_1)t + c' - c] + \\ &+ {}^3/_4\, z\, q_1\, q'_1 \cos[(n_2 - n_1 + n'_2 - n'_1)t + c' - c] = \\ &= {}^3/_2\, z\, q_1\, q'_1 \cos[(n_2 - n_1 + n'_2 - n'_1)t + c' - c] \end{aligned}$$

suivant l'axe des y. Perpendiculairement aux lignes de force, ces vibrations produiront un faisceau lumineux dont les vibrations sont perpendiculaires aux lignes de force, et dont l'intensité peut être représentée par $\frac{9}{4} z^2 q_1{}^2 q'_1{}^2$. Comme la phase des deux vibrations diffère d'un quart de période, la lumière qui se propage le long des lignes de force sera polarisée circulairement.

Un calcul analogue permet de trouver que la première des vibrations (17) et la seconde des vibrations (18) ne donnent pas de vibrations différentielles.

Si l'on examine toutes les combinaisons, on arrive au résultat suivant, pour ce qui concerne l'observation perpendiculairement aux lignes de force.

A. On observe dans le spectre les raies suivantes, dont les vibrations sont parallèles aux lignes de force:

1. Une raie médiane (fréquence $n_2 - n_1$). Intensité proportionnelle à

$$q_3^2 q'^2_5 [12].$$

2. De part et d'autre, à des distances $\frac{1}{2} n'_2 - n'_1$, des raies avec les intensités

$$\frac{9}{4} q_1^2 q'^2_3 [9] \text{ et } \frac{9}{4} q_2^2 q'^2_4 [9].$$

B. Des vibrations perpendiculaires aux lignes de force donnent lieu aux raies suivantes:

1. Deux raies, à des distances $n'_2 - n'_1$ de A_1 Intensités:

$$\frac{9}{4} q_1^2 q'^2_1 [9] \text{ et } \frac{9}{4} q_2^2 q'^2_2 [9].$$

2. Deux raies à des distances $\frac{1}{2} n'_2$ de A_1 Intensités:

$$\frac{9}{16} q_3^2 q'^2_3 \left[\frac{9}{2}\right] \text{ et } \frac{9}{16} q_3^2 q'^2_4 \left[\frac{9}{2}\right].$$

3. Deux raies à des distances n'_1 de A_1 Intensités:

$$\frac{1}{4} q_1^2 q'^2_5 \left[\frac{3}{2}\right] \text{ et } \frac{1}{4} q_2^2 q'^2_5 \left[\frac{3}{2}\right].$$

En observant le long des lignes de force, on obtient les mêmes raies que dans le cas *B*, à présent avec une polarisation circulaire et avec les mêmes intensités relatives.

En réalité, il y a dans la source lumineuse d'innombrables molécules avec des valeurs très diverses des amplitudes q et q'. Supposant que dans les vibrations du premier comme dans celles du second ordre toutes les directions de mouvement soient représentées dans la même mesure, et qu'en outre une vibration déterminée du deuxième ordre se combine également avec toutes les vibrations de premier ordre différemment dirigées, je trouve pour les intensités relatives les nombres donnés ci-dessus entre crochets.

§ 15. Dans le cas particulier où les vibrations du premier ordre

ne présentent pas de phénomène de ZEEMAN, où par suite $n'_1 = 0$, les raies B_3 coïncident en une raie unique au centre, d'intensité égale à 3.

Les raies A_2 et B_1 constitueraient alors précisément les phénomènes observés par M. CORNU, mais en outre, dans le cas B, on pourrait voir la raie peu intense que je viens de mentionner et les raies B_2, moitié moins intenses que B_1. Dans le cas A on verrait la raie moyenne A_1, plus intense que A_2. Il se peut que ces lignes deviennent moins fortes parce que la manière dont les particules sont mises en vibration n'est pas favorable à l'existence simultanée des mouvements primaires auxquels elles sont dues. La raie moyenne A doit toujours être affaiblie par l'absorption dans les parties extérieures de la source lumineuse. Je ne puis du reste me figurer comment cette raie pourrait jamais faire complètement défaut quand les particules lumineuses ont une structure symétrique.

Un autre cas particulier est: $n'_2 = {}^2/_3\, n'_1$ (§ 9).

Alors les raies B_1 et B_2 coïncident en des raies d'intensité ${}^{27}/_2$. Ces raies intenses seraient éloignées d'une distance moitié moindre les unes des autres que les raies A_2. Si l'on faisait abstraction de A_1 et B_3, on aurait un quadruplet, tel qu'on en a réellement observé, dont les composantes externes sont polarisées perpendiculairement aux lignes de force, les internes parallèlement à ces lignes.

§ 16. Pour terminer, je ferai encore remarquer ce qui suit.

1. Comme la fréquence des vibrations secondaires est *déterminée* par celle des vibrations primaires, il ne peut être question d'une influence *directe* du champ magnétique sur cette fréquence.

2. Comme les raies spectrales peuvent être *renversées*, l'explication donnée au moyen des vibrations secondaires ne peut être admise que si un système peut exécuter des vibrations forcées sous l'action d'une force qui correspond en période, non avec une vibration primaire, mais avec une vibration secondaire. Il me semble que cela est réellement le cas, mais ce sujet me conduirait trop loin.

3. Si l'on veut étendre les considérations précédentes à des vibrations d'ordre supérieur au deuxième, on remarquera que celles-ci ne peuvent donner avec les vibrations du premier ordre des vibrations secondaires qui soient également du premier ordre. Ces dernières, c'est-à-dire des mouvements capables d'émettre de la lumière, peuvent toutefois

prendre naissance quand on combine chaque fois deux vibrations dont l'ordre diffère de 1. Si maintenant les vibrations primaires présentaient la particularité mentionnée au § 10 et observée dans les séries de raies spectrales, celle-ci ne se retrouverait pas dans les vibrations différentielles, mais bien dans les vibrations additionelles. Cependant cette manière d'interpréter les séries de raies spectrales ne me semble guère s'accorder avec le fait qu'un si grand nombre de raies sont changées en triplets sous l'influence d'un champ magnétique.

SUR LA STABILITÉ DES SOLUTIONS D'ACIDE OXALIQUE

PAR

W. P. JORISSEN.

Déjà WITTSTEIN [1]) observa en 1862 qu'une solution d'acide oxalique renfermant au début 50 gr. au litre avait perdu une partie de cet acide au bout de deux mois et demi, après avoir été exposée souvent aux rayons solaires directs pendant cet intervalle. L'auteur ne put décider quelle décomposition l'acide avait subi; il ne trouva pas d'acide formique.

MOHR, dans son „Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode" [2]), dit que l'acide oxalique, en solution, ne se décompose pas spontanément et „ne se couvre pas de moisissures comme les acides tartrique et citrique" [3]).

En 1870 NEUBAUER [4]) annonce qu'une solution décinormale d'acide oxalique ne conserve pas son titre, mais il ne fait aucune mention de l'influence de la lumière. Il fait toutefois observer que la décomposition est accompagnée du développement de moisissures, et que ceci

---

[1]) *Viertelj. f. prakt. Pharm.*, Bd. 11, p. 573. Ref. *Zeitschr. f. anal. Chemie*, Bd. I, p. 495, 1862.

[2]) 1862. 2e Auflage, p. 62; je n'ai pas été en mesure de consulter la première édition de 1855.

[3]) Dans des éditions ultérieures, entre autres celle de 1896 (p. 105), MOHR répète la même observation, mais ajoute que surtout les solutions diluées ne sont pas complètement insensibles à l'action de la lumière; il donne le conseil de conserver les solutions très diluées dans des cruchons de grès ou quelque autre enveloppe opaque.

[4]) *Zeitschr. f. anal. Chem.* Bd. 9. p. 392.

peut être entravé en chauffant la solution à 60—70° pendant une demi-heure environ.

Bizio [1]) rapporte que des solutions diluées d'acide oxalique sont décomposées par l'oxygène de l'air avec formation d'acide carbonique [2]). Il trouva ce qui suit:

0,4 gr. au litre, au bout de 8 mois	(mois d'hiver compris)	entièrement décomposé.
0,4 „ „ „ „ „ „ 4 „	„	„
0,4 „ „ „ „ „ „ 1 „	à 25°—30°	entièrement décomposé.
0,5 „ „ „ „ „ „ 4 „		encore fortement acide.

Des solutions normales avaient, au bout de quelques années, encore conservé leur titre. Bizio semble donc penser que la décomposition dépend uniquement de la concentration des solutions. Il ne dit rien de l'influence de la lumière ou des moisissures [3]).

Werner [4]) et Blass [5]), qui observèrent également la disparition complète de l'acide oxalique, au bout de quelques semaines ou quelques mois, des solutions qui en renfermaient 0,4 gr. au litre, appellent l'attention sur la formation de flocons de moisissure. Werner leur attribue même la décomposition observée. Ils ne disent rien d'une influence de la lumière.

Downes et Blunt [6]) qui observèrent également la décomposition de solutions d'acide oxalique, ne savaient s'ils devaient l'attribuer à l'oxydation ou à quelque autre „décomposition moléculaire". Plus tard [7]),

---

[1]) *Atti R. Ist. Veneto*, 3e série, T. 14, p. 115; *Nuovo Cim.* 2e série, T. 1, p. 272; Ref. *Jahresber. Chemie*, 1870, p. 634; *Zeitschr. f. Chem.* Bd. 6, p. 52; *Chem. Centralbl.*, 1870, p. 50. — Plus tard (*Gazz. chim. ital.*, T. 13, p. 381), à propos du travail de Fleury, il rappelle ses expériences précédentes.

[2]) Charles, (*Compt. rend.* T. 71, p. 226, 1870) trouva qu'à 100° une solution concentrée d'acide oxalique se décompose quand on y fait passer un courant d'hydrogène ou d'azote. Il y a formation d'acides carbonique et formique. D'après l'auteur, ce fait infirmerait l'opinion de Bizio relative à *l'oxydation* de solutions d'acide oxalique par l'oxygène de l'air.

[3]) Au moins autant qu'on peut le déduire des comptes-rendus.

[4]) *Arch. d. Pharm.* 3e série, Bd. 2, p. 523, 1873.

[5]) *ibid.* 3e série, Bd. 3, p. 310, 1873.

[6]) *Chem. News*, vol. 36, p. 279, 1877.

[7]) *Proc. Roy Soc.*, vol. 29, p. 219. 1879.

ils se décident pour une oxydation [1]). Le verre rouge l'empêchait presque complètement [2]).

HARTLEY [3]) trouva toujours des moisissures dans les solutions oxaliques décomposées et leur attribue la décomposition. Une solution renfermant 10 à 25 % d'alcool demeura inaltérée au moins pendant quatre mois.

FLEURY [4]) observa que des solutions oxaliques renfermant 0,4 à 0,6 gr. au litre étaient complètement décomposées au bout de quelques années et y découvrit de nombreux flocons de moisissures. Une solution déci-normale était encore inaltérée après quatre ans. D'après l'auteur, des solutions oxaliques diluées semblent pouvoir servir de nourriture aux moisissures, tandis que celles-ci ne peuvent se développer dans les solutions concentrées. Il ajoute que l'air ne peut avoir eu d'influence, attendu que les flacons renfermant les solutions diluées n'avaient été ouverts que deux ou trois fois.

M. DUCLAUX [5]) fit usage de la décomposition de solutions oxaliques diluées (3 gr. au litre) pour mesurer l'action chimique de la lumière solaire. D'après lui la température n'a pas d'influence sur l'oxydation. Des solutions âgées, qui s'étaient conservées inaltérées, à l'obscurité, pendant deux mois p. ex., se montrèrent au début bien plus sensibles à l'action lumineuse que les solutions fraîchement préparées. Cette même sensibilité fut acquise en exposant les liquides pendant quelques heures aux rayons solaires directs. M. DUCLAUX parle d'un „temps mort" au début de l'oxydation et le compare à l'„induction photochimique" de BUNSEN et ROSCOE. [6])

M. WARBURG [7]) déposa des mycéliums de Penicillium, débarrassés par un abondant lavage du sucre adhérent, sur une solution pure à

---

[1]) Comme les solutions d'oxalate de potassium ne s'oxydent que très lentement ou ne s'oxydent pas sous l'influence de la lumière, ils en concluent que l'oxydation de l'acide oxalique débute par celle de l'hydrogène.

[2]) C'est ce que trouvèrent aussi MM. H. DE VRIES, *Versl. Meded. Koninkl. Acad. Amsterdam* (3) I, p. 115, 1884, et RICHARDSON, *Journ. Chem. Soc.* vol. 65, p. 453, 1894.

[3]) *Chem. News*, vol. 37, p. 9, 1878.

[4]) *Journ. pharm. chim.* 5e série, T. 7, pp 388—89; *Chem. Centralbl.* 1883, p. 547; *Rep. anal. Chem.* 1883, p. 388.

[5]) *Compt. rend.*, T. 103, p. 1011. 1886.

[6]) *Pogg. Ann.*, Bd. 100, p. 488; *Ostwalds Klassiker* 34, p. 69.

[7]) *Unters. botan. Inst. Tübingen*, Bd. II, p. 117, 1886—1888.

0,15 % d'acide oxalique. Cette solution finit par être complètement décomposée, tandis qu'une solution de contrôle, sans moisissures, donnait encore un volumineux précipité avec l'eau de chaux. Des spores de moisissures introduites dans les solutions d'acide oxalique ne se développèrent cependant pas.

En 1891 parut un travail très complet de M. Wehmer [1]). Des solutions d'acide oxalique de diverse concentration, en partie après stérilisation dans la vapeur d'eau bouillante, furent placées pendant 97 à 370 jours à l'obscurité ou à la lumière diffuse, à la même température. A l'obscurité il n'y eut pas décomposition. Les solutions stérilisées, en ballons ouverts ou clos, avaient encore au bout de 2 ½ mois le même titre; et même dans quelques ballons ouverts où flottaient quelques flocons de moisissures, il n'y avait aucune différence sensible [2]).

Dans les ballons éclairés l'acide avait disparu en tout ou en partie. Il n'y eut pas moyen d'observer une différence régulière entre les solutions stérilisées et les solutions en ballons ouverts, dans lesquelles avaient apparu des flocons de moisissure. L'auteur rapporte encore que l'acide oxalique est un poison pour les moisissures du moment que la concentration dépasse 2—3 %. Au-dessous de cette teneur en acide, les moisissures (Penicillium et Aspergillus) décomposent ce dernier en présence d'un corps nutritif approprié (nitrate, chlorure ou sulfate d'ammoniaque [3]).) Ni les matières nutritives, ni les moisissures mortes n'exercent une action décomposante marquée sur l'acide [4]).

M. Gigli [5]) observa que dans des flacons non complètement remplis de solutions d'acide oxalique, à la lumière directe comme à la demi-obscurité, la teneur en acide diminua, en même temps qu'il y eut développement de moisissures. C'est ainsi p. ex. qu'une solution de 1,2 gr. au litre était complètement décomposée au bout de 20 jours d'exposition à la lumière, avec développement de moisissures. A la demi-obscurité, la décomposition était complète au bout de quatre-vingt jours, tandis qu'à l'obscurité la décomposition de l'acide comme la formation de moisissures étaient très lentes.

---

[1]) *Botan. Zeit.*, Bd. 49, 1891.
[2]) l. c., p. 320.
[3]) l. c., p. 326.
[4]) l. c., p. 248.
[5]) *Ap. Zeit.*, Bd. 7, p. 583; *Chem. Centralbl.*, 1893. Bd. I, p. 11.

Des solutions oxaliques normales, stérilisées ou non stérilisées, demeurèrent inaltérées.

Dans les solutions décomposées, M. GIGLI ne trouva pas d'acide carbonique. Il est d'avis que la décomposition peut ne pas être une oxydation, mais une réduction, p. ex. suivant l'équation

$$C_2 O_4 H_2 = H_2 O + O + 2 CO.$$

Pour conserver les solutions d'acide oxalique, M. GERLAND recommande d'y ajouter un cristal de thymol [1]).

M. RIEGLER [2]) ajoute de l'acide sulfurique. Une solution renfermant 10 gr. d'acide oxalique et 50 cm.^{3} d'acide sulfurique concentré au litre, était encore inaltérée au bout d'un an.

D'après M. FRICKE [3]), un gramme d'acide borique au litre empêcherait la décomposition, pendant au moins dix semaines, d'une solution même aussi diluée qu'une liqueur centi-normale.

J. A. trouva cependant [4]) qu'une solution centi-normale renfermant un gramme d'acide borique au litre ne demeura inaltérée que l'espace d'un mois (pendant lequel intervalle une solution non additionnée d'acide borique diminua de 0,5 % en titre). Mais au bout de ce temps la solution borique se mit à être décomposée bien plus rapidement que la solution pure. Deux mois plus tard la première solution renfermait déjà une quantité notable de moisissures, la solution pure au contraire pas trace.

M. RICHARDSON [5]) entreprit une étude approfondie de l'oxydation de l'acide oxalique sous l'influence de la lumière. Il détermina la quantité d'acide carbonique formé et trouva que le carbone de l'acide passe complètement à l'état de CO_2. Il y eut en outre formation d'eau oxy-

---

[1]) *Journ. Soc. Chem. Ind.* vol. 10, p. 25; Ref. *Chem. Centralbl.* 1891. Bd. I, p. 470. Je ne connais le conseil de M. GERLAND que par ce dernier compte-rendu. Ni M. RIEGLER ni M. FRICKE ne disent mot d'une action de la lumière; ils ne conseillent pas de conserver les solutions à l'obscurité. Peut-être pensent-ils que cela va sans dire.

[2]) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, Bd. 35, p. 522, 1896.

[3]) *Chem. Zeit.*, Bd. 21, p. 243, 1897.

[4]) *Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch.* T. 12, p. 360, 1897; Ref. *Chem. Zeit.* Rep. 1897, p. 308.

[5]) *Journ. Chem. Soc.*, vol. 65, pp. 450—469, 1894.

génée, ce qu'il démontra au moyen d'acide titanique, d'iodure de potassium et, après addition d'oxalate d'ammoniaque, pour transformer l'acide oxalique libre en oxalate d'ammoniaque acide, aussi au moyen d'éther et d'acide chromique.

L'auteur représente l'oxydation par l'équation suivante:

$$C_2\,O_4\,H_2 + O_2 = 2\,CO_2 + H_2\,O_2\ ^{1)}.$$

La quantité d'H_2O_2 trouvée dépassait rarement le dixième de la quantité calculée. C'est ce qu'on pouvait attendre, eu égard au fait que l'eau oxygénée oxyde l'acide oxalique, surtout à la lumière, quoique moins facilement que l'oxygène libre.

Dans des solutions d'acide oxalique conservées pendant six semaines à l'obscurité, M. Richardson observa une petite quantité de moisissures. La concentration toutefois n'avait guère changé.

Une solution normale d'acide oxalique, conservée une année durant à l'obscurité, avait également conservé son titre [2]).

Les résultats discordants auxquels étaient arrivés les auteurs m'amenèrent à faire les expériences dont l'exposé suit.

Je fis usage d'acide oxalique purifié par recristallisation. Les premier et dernier dixièmes de l'acide fourni par la solution furent rejetés.

Les flacons où furent conservées les solutions avaient été traités préalablement par l'eau bouillante pour tuer les microorganismes et enlever les traces d'alcalis. Les titrations furent effectuées au moyen de solutions de permanganate de potassium ou d'hydroxyde de sodium, dont la teneur fut contrôlée à diverses reprises au moyen d'acide oxalique pur.

---

[1]) M. Nef (*Lieb. Ann.*, Bd. 298, p. 297, 1897) croit cette réaction plus compliquée. Il dit, parlant des expériences de M. Richardson: „Bei dieser Reaction zerfällt wohl die Oxalsäure: $(HO)_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-C(OH)_2$ in Kohlensäure: $(HO)_4C$, und Dioxy-methylen: $> C(OH)_2$, welches dann, analog wie Phenyloxymethylen, zu Kohlensäure und H_2O_2 verbrennt".

[2]) Comme une solution oxalique de titre supérieur à 2—3 % est vénéneuse pour les moisissures, ce résultat n'est pas inattendu.

I. Acide oxalique normal.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,990 norm.	0,990 norm.
57	0,965 „	0,994 „
101	0,926 „	0,996 „

II. Acide oxalique 0,1 norm.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,1001	0,1001
53	0,0911	0,1006
75	0,0793	0,1001

III.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,0993	0,0993
31	0,0953	0,0993
60	0,0821	0,0993.

IV. Acide oxalique 0,01 norm.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,01021	0,01021
53	0,00474	0,01026
75	0,00024	0,01021.

V. 10 grammes au litre.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,1592	0,1592
37	0,1576	0,1598

Addition d'acide sulfurique.

VI. Acide oxalique 0,1 norm., 30 cm.^{3} d'acide sulfurique concentré au litre.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,1001	0,1001
53	0,0857	0,1006
75	0,0773	0,1006.

VII. Acide oxalique 0,01 norm., 3 cm.^{3} d'acide sulfurique concentré au litre.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,01072	0,01062
53	0,00618	0,01065
75	0,00199	0,01056

VIII. 10 gr. d'acide oxalique, 50 cm.^{3} d'acide sulfurique concentré au litre.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,1592	0,1592
37	0,1420	0,1593.

Addition d'acide borique.

IX. 10 gr. d'acide oxalique, 1 gr. d'acide borique au litre.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,1592	0,1592
37	0,1523	0,1598

X. Acide 0,01 norm. + 1 gr. d'acide borique au litre.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,01002	0,01002
60	0,0002	
78		0,01002.

Addition de moisissures [1]) *aux solutions conservées à l'obscurité.*

XI. 0,01 norm.

Temps en jours (nov. et déc.)	
0	0,00992
62	0,00927.

XII.

Temps en jours	
0	0,01010
56	0,00000.

Addition de moisissures aux solutions contenant de l'acide sulfurique, et conservées à l'obscurité.

---

[1]) Ces moisissures avaient été cultivées sur du pain de froment ou de seigle humecté d'eau, et prudemment récoltées sans enlever en même temps des fragments de pain.

XIII. 10 gr. d'acide oxalique et 50 cm.^{3} d'acide sulfurique concentré au litre.

Temps en jours	
0	0,1582
62	0,1587.

XIV. 0,1 norm., 50 cm.^{3} d'acide sulfurique concentré au litre.

Temps en jours	
0	0,0992
62	0,0992.

XV. 0,01 norm., 50 cm.^{3} d'acide sulfurique concentré au litre.

Temps en jours (nov. et déc.)	
0	0,01013
62	0,01026

XVI. (mai et juin)

0	0,01010
56	0,01019

XVII. (mai et juin)

0	0,01010
44	0,01010.

Addition de moisissures à des solutions mélangées d'acide borique et conservées à l'obscurité.

XVIII. 0,01 norm., + 1 gr. acide borique au litre.

Temps en jours (nov. et déc.)	
0	0,01002
62	0,00711.

XIX. (mai et juin)

0	0,01000
56	0,00926.

XX. 0,01 norm. + 2 gr. acide borique au litre.

Temps en jours (nov. et déc.)	
0	0,01002
62	0,01013

XXI. (mai et juin)

0	0,01010
44	0,00916.

Addition d'alcool.

XXII. 0,1 norm., dans de l'alcool à 12,4 %.

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,0914	0,0984
36	0,0716	0,0931.

XXIII. 0,1 norm. dans de l'alcool à 25 %,

Temps en jours	Lumière	Obscurité
0	0,0984	0,0984
36	0,0812	0,0864.

Addition de sulfate de manganèse.

XXIV. 10 gr. d'acide oxalique, 50 cm.^{3} d'acide sulfurique concentré, 1 gr. de sulfate de manganèse cristallisé [1]) au litre.

Temps en jours (avril, mai, juin).	Lumière	Obscurité	Lumière (sans sulf. de mang.)
0	0,1613	0,1613	0,1613
38	0,1010	0,1604	0,1557
94	0,0514	0,1543	0,1080

XXV. 10 gr. d'acide oxalique, 50 cm.^{3} d'acide sulfurique, 5 gr. de sulfate de manganèse cristallisé [1]) au litre.

Temps en jours	Obscurité	Obscurité (sans sulf. de mang.)
0	0,1594	0,1594
60	0,1580	0,1590
140	0,1437	0,1596.

Résultats. Les solutions d'acide oxalique subissent sous l'influence de la lumière une oxydation par l'oxygène de l'air. Les expériences de M. Richardson démontrent ce fait à l'évidence, confirment les opinions

[1]) Purifié par recristallation.

de MM. Bizio, Downes et Blunt, Duclaux, De Vries, Wehmer, et d'autres; réfutent au contraire les idées de MM. Gigli, Charles, etc.

Des solutions normales d'acide oxalique subissent la même oxydation, contrairement à ce qu'avancent MM. Bizio et Gigli (expérience I).

Au contraire, à l'obscurité les solutions oxaliques demeurent inaltérées (Mohr, Wehmer, etc.; expériences I—V), à moins que des moisissures ne s'y introduisent (expériences XI et XII).

Les expériences des auteurs qui n'ont pas tenu compte de l'action de la lumière ou qui n'en disent rien (Neubauer, Werner, Blass, Hartley, Fleury, Warburg) sont incomplètes, attendu que les solutions dont ils ont fait usage peuvent avoir été décomposées sous l'influence combinée de la lumière et des moisissures. M. Wehmer a étudié l'action des moisissures en présence de diverses matières nutritives.

Du moment que la concentration des solutions oxaliques dépasse 2 à 3 %, l'acide devient vénéneux pour les moisissures (Wehmer).

Des solutions de faible concentration peuvent se conserver inaltérées à l'obscurité quand on les a stérilisées (Wehmer), ou après addition de 50 cm.^{3} d'acide sulfurique au litre (Riegler), même quand on a ajouté des moisissures (expériences XIII et XIV).

Même des solutions 0,01 normales demeurent dans ces conditions inaltérées (expériences XV—XVII).

Au contraire, l'addition d'un gramme d'acide borique au litre (Fricke), n'a aucun effet (J. A.; expériences XVIII et XIX); de même 2 gr. d'acide borique (expérience XXI). C'est seulement à basse température qu'une solution centi-normale additionnée de 2 gr. d'acide borique au litre demeura inaltérée (expérience XX).

Les solutions d'acide oxalique additionnées d'alcool (Hartley) subirent également à l'obscurité une diminution de titre, ce qui eut lieu plus rapidement dans l'alcool à 25 % que dans celui à 12 %, probablement par suite d'une formation d'éthers composés (expériences XXII et XXIII). Dans les solutions alcooliques conservées à la lumière je rencontrai de l'acétaldéhyde, réconnaissable à son odeur. La production de cette substance peut être représentée par l'équation suivante:

$$C_2 O_4 H_2 + C_2 H_6 O + O_2 = 2 CO_2 + 2 H_2 O + C_2 H_4 O$$ [1])

---

[1]) „Excitation" de l'oxygène, voir aussi Jorissen, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 22, p. 34; *Arch. Néerl.*, sér. II, T. I, 1897; *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 23, p. 667, 1897.

ou, comme l'alcool s'oxyde au contact de l'eau oxygénée avec formation d'aldéhyde acétique:

$$C_2\,O_4\,H_2 + O_2 = 2\,CO_2 + H_2O_2 \text{ (Richardson)}$$
$$C_2\,H_6\,O + H_2\,O_2 = C_2\,H_4\,O + 2\,H_2\,O.$$

L'oxydation des solutions oxaliques sous l'action de la lumière est en général accélérée par l'acide sulfurique (expériences II et VI, V et VIII); seule une solution centi-normale montra un retard de l'action oxydante (expériences IV et VII). L'acide borique agit également comme accélérateur (expériences V et IX).

Pour terminer quelques mots touchant l'influence du sulfate de manganèse sur la vitesse d'oxydation des solutions d'acide oxalique. Ce phénomène fut étudié à propos des expériences de MM. Vernon Harcourt [1]), Binnecker et Lothar Meyer [2]), Bertrand [3]), Villiers [4]), Livache [5]), Von Lepel [6]), et autres auteurs sur l'action accélératrice du sulfate de manganèse (et en général des sels de manganèse) dans les processus d'oxydation.

Comme le montre l'expérience XXIV, le sulfate de manganèse accélère notablement l'oxydation de solutions d'acide oxalique sous l'influence de la lumière (1e et 3e colonne). Les nombres placés dans la 2e colonne indiquent une oxydation qui s'accomplit également à l'obscurité (voir aussi l'expérience XXV). Si le sulfate de manganèse fait défaut, elle semble être si faible qu'elle demeure en deçà des erreurs d'expérience [7]).

Rotterdam.

---

[1]) *Report Brit. Assoc.* 1864; Notes and Abstracts, p. 28.

[2]) *Berl. Ber.* Bd. 20, p, 3058, 1887.

[3]) *Compt. rend.*, T. 124, p. 1032, 1897.

[4]) *Compt. rend.*, T. 124, pp. 1349 et 1457. *Journ. pharm. chim.*, (6). T. 6, n°. 1.

[5]) *Compt. rend.*, T. 124, p. 1520.

[6]) *Berl. Ber.*, Bd. 30, p. 1027, 1897.

[7]) J espère être en mesure de donner sous peu de plus amples détails touchant l'influence du sulfate de manganèse et d'autres „catalysateurs" sur divers phénomènes d'oxydation, ainsi que touchant l'oxydation dite „induite" (voir Jorissen *Zeitschr. f. physik. Chem.* Bd. 23, p. 671, 1897).

SUR LE MOUVEMENT DU PÔLE TERRESTRE, D'APRÈS LES OBSERVATIONS DES ANNÉES 1890—97, ET LES RÉSULTATS DES OBSERVATIONS ANTÉRIEURES

PAR

E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.

---

1. Introduction. Pour soumettre à un examen d'ensemble les résultats des observations méridiennes, faites à Leyde dans le cours des vingt dernières années, il était nécessaire d'acquérir une connaissance aussi exacte que possible des variations de la latitude pendant cette période. A cet effet, il nous a semblé désirable de nous procurer à ce sujet d'abord des données d'autre source que ces observations mêmes.

L'attention générale ayant été appelée sur le problème de la variation des latitudes, surtout par les importantes recherches de M. Küstner, ce fut M. Chandler qui vers la fin de 1891 découvrit que ces variations permettent de reconnaître une période de quatorze mois. Cette découverte fit faire au problème du mouvement du pôle un grand pas vers sa solution, et M. Chandler la fit suivre d'un grand nombre de recherches et calculs sur le même sujet, qu'il publia successivement [1]). Il examina de nombreuses séries d'observations anciennes et récentes, et vit se confirmer peu à peu son premier résultat. Peu après, M. Newcomb réussit à trouver une explication théorique de la période Chandlérienne [2]).

---

[1]) Voir surtout *Astron. Journal*, vol. XI, n°. 248, 249, 250, 251; vol. XII, n°. 267, 272, 273, 277, 287; vol. XIII: n°. 293, 296, 297, 298, 307; vol. XIV, n°. 313, 315, 320 (1891 nov.—1894 juin).

[2]) *Astron. Journ.*, vol. XI, n°. 251, 1891 déc. — *Monthl. Not.* 1892, march.

Cependant M. CHANDLER crut remarquer encore plusieurs anomalies, aussi bien dans le mouvement de quatorze mois que dans le mouvement annuel, dont un peu plus tard il avait admis l'existence à côté du premier. Il crut devoir admettre que dans les deux mouvements la longueur de la période aussi bien que l'amplitude sont variables. Finalement M. CHANDLER rassembla tous ses résultats dans un travail intitulé „On the inequalities in the coefficients of the law of latitude variation" (*Astron. Journ.* vol. XIV, n°. 322, 1894, juillet), dans lequel il donne une formule complète pour la variation des latitudes, avec les valeurs numériques des divers coëfficients.

On est forcé d'admirer la somme énorme de travail consacrée en si peu de temps par M. CHANDLER au problème du mouvement du pôle; mais on ne peut s'empêcher de douter si dans son examen des observations il a toujours procédé avec la critique nécessaire. Il se pourrait donc que certains détails du mouvement du pôle qu'il a cru trouver ne soient pas suffisamment établis [1]).

Vers la même époque, diverses recherches sur la variation de la latitude furent faites à Leyde. Déjà avant la découverte de M. CHANDLER, M. H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN avait publié un travail sur la variation de la latitude à GREENWICH de 1851 à 1889, d'après les observations de la Polaire [2]); et M. WILTERDINK et moi, nous avions examiné à ce point de vue une partie des observations faites à Leyde, respectivement de 1884 à 1885 et de 1889 à 1890 [3]). Peu de temps après la publication de la première note de M. CHANDLER, M. WILTERDINK entreprit une étude approfondie des observations méridiennes faites à Leyde pendant les années 1864—74. Ses résultats furent communiqués provisoirement dans la séance de l'Académie des sciences d'Amsterdam de décembre 1892 [4]), et firent voir que ces observations suffisaient à elles seules à montrer indubitablement l'existence du mouvement de quatorze mois, en même temps qu'ils en resserrèrent les

---

[1]) Voir aussi NEWCOMB, *Astr. Journ.* vol. XII, n°. 271 et A. MARCUSE, *V. J. S. d. Astr. Ges.*, Jahrg. 28, p. 280.

[2]) *Monthl. Not.*, vol. 51, 1891. March.

[3]) Voir *Verslag van den staat der Sterrewacht te Leiden*, Sept. 1890—Sept. 1892. — L'attention avait été portée spécialement sur ces deux périodes par les recherches de M. KÜSTNER.

[4]) *Versl. der Verg. Akad. Amsterdam*, décembre 1892. Une publication détaillée de M. WILTERDINK est en préparation.

éléments dans des limites déjà assez étroites. M. WILTERDINK trouva comme valeur la plus probable de la période 434 jours; l'amplitude fut trouvée égale à 0″167.

L'année suivante, le problème fut de nouveau repris par M. H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, qui soumit à une étude d'ensemble les principales séries d'observations des cinquante dernières années; celles de Leyde d'après les résultats de M. WILTERDINK, les autres d'après des recherches personnelles étendues. Il trouva pour la période de 14 mois d'abord 431,2, plus tard 431,5 jours, et pour l'amplitude 0″,168; et conclut que provisoirement il n'y a pas de raison suffisante d'admettre que, tout au moins depuis 1860, ces éléments auraient varié. Il remarqua enfin que les observations des années suivantes permettraient bientôt de décider entre la formule de M. CHANDLER et la sienne. [1])

Cependant on avait commencé en 1890 (en partie même en 1889) à faire des séries étendues d'observations suivant la méthode de HORREBOW, dans le but spécial d'élucider le problème des variations des latitudes. L'impulsion y fut donnée par le Bureau central de l'Association géodésique internationale, qui depuis la publication des recherches de M. KÜSTNER s'était activement occupé du problème. Bientôt la coöpération volontaire d'un grand nombre d'astronomes conduisit à d'importants résultats. Non seulement on pouvait dans ces observations éviter bien mieux les sources d'erreurs systématiques; mais le fait que des observatoires situés à des longitudes très diverses coöpérèrent rendit pour la première fois possible une étude du mouvement du pôle, indépendamment de l'hypothèse que les trajectoires de ses composantes seraient circulaires.

Les résultats obtenus firent à diverses reprises l'objet de communications de M. ALBRECHT dans les comptes-rendus de l'Association géodésique internationale [2]), et dernièrement l'auteur a donné un rapport détaillé de l'état de la question en décembre 1897 [3]). Il y résuma la série entière des observations en une courbe continue représentant le mouvement du pôle.

---

[1]) *Versl. der Verg. Akad. Amsterdam*, févr. 1894; *Astr. Nachr.* vol. 136, n°. 3261; vol. 137, n°. 3275.

[2]) *Comptes-rendus des séances....* 1889, 1892, 1894, 1895, 1896.

[3]) TH. ALBRECHT, *Bericht uber den Stand der Erforschung der Breitenvariation* in *December* 1897.

Une petite partie seulement de ces résultats, et qui se rapportent exclusivement à des observatoires européens, purent être employés par M. H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN dans son travail de février 1894; et ce ne fut que dans un appendice (*Astr. Nachr.* Bd. 137, n°. 3275) qu'il compara encore avec sa formule quelques séries d'observations publiées plus tard.

Vers la même époque, M. CHANDLER se mit à étendre ses recherches aux observations des dernières années. Il tâcha notamment d'étudier de plus près le mouvement annuel, et arriva à cette conclusion qu'il s'accomplit suivant une ellipse très excentrique [1]). En 1897 il reprit le même problème, et examina les observations de 1894 et de la première moitié de 1895, ce qui le conduisit au même résultat que précédemment [2]).

On voit qu'au début de l'année dernière les observations entreprises depuis 1890 n'avaient encore été soumises qu'à des calculs partiels. Quand j'entrai donc en possession du dernier et très important travail de M. ALBRECHT, il me parut extrêmement désirable pour mon objet d'entreprendre une nouvelle étude, embrassant la période entière de 1890 à 1897. Une communication des résultats auxquels j'arrivai fut faite à l'Académie des Sciences d'Amsterdam dans la séance du 25 juin 1898 [3]). J'étudiai aussi bien le mouvement de quatorze mois que le mouvement annuel, et j'examinai finalement jusqu'à quel point les observations se laissent représenter par une combinaison de ces deux mouvements, quand on admet la constance de leurs éléments.

Pour déterminer la longueur de la période du mouvement de quatorze mois, j'eus recours aux résultats d'observations antérieures; cependant, comme je m'étais seulement proposé d'étudier le mouvement du pôle dans le cours des dernières années, une discussion étendue de ces anciennes observations tombait en dehors du cadre de mon travail. Je me suis donc borné à déduire pour la période une valeur provisoire. Le résultat auquel je me vis conduit fut que depuis 1860 la période ne peut s'être guère écartée de 431 jours, et que tout au moins une

---

[1]) *Astron. Journ.*, vol. XIV, n°. 323, 329, 330.

[2]) *Ibid.* vol. XVII, n°. 402.

[3]) De beweging der aardpool volgens de waarnemingen van de jaren 1890—96 (On the motion of the pole of the earth according to the observations of the years 1890—1896). *Verst. d. Verg. Akad. Amst.* 25 *Juni* 1898.

variabilité aussi forte que celle admise par M. CHANDLER est déjà dès maintenant réfutée par les observations.

Peu de temps après parut un nouveau travail de M. CHANDLER: „Comparison of the observed and predicted motions of the pole 1890—98 and determination of revised elements" [1]), dans lequel l'auteur soumit de son côté à une nouvelle étude toutes les observations faites au cours des années 1890—98. Les résultats obtenus différaient sensiblement de ceux qu'il avait trouvés en 1894; il continua cependant à considérer comme démontrée une variabilité tant dans l'amplitude que dans la période, et combattit l'opinion contraire de M. H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN et la mienne propre.

Ceci m'amena à reprendre la question de mon côté, et à examiner dans une deuxième note le mouvement de quatorze mois, d'après les observations anciennes et récentes [2]). La longueur de la période fut déterminée avec plus de soin et avec le concours de matériaux bien plus étendus qu'auparavant; je fus toutefois conduit à un résultat sensiblement identique [3]).

Dans ce qui suit j'ai combiné ce second travail avec le premier; j'ai en même temps considéré certains côtés de la question d'un peu plus près et j'en ai exposé d'autres avec plus de détails.

2. *Matériaux employés pour les années* 1890—1897.

M. ALBRECHT disposa des observations des 19 observatoires suivants (laissant de côté Varsovie où les observations n'embrassent qu'une période de trois mois):

	λ	
Tokio	— 139°45′	1895,6—1896,5
Kasan	— 49 7	1892,4—1897,7
Poulkova	— 30 19	1890,4—1894,3
„		1896,3—1897,5

[1]) *Astron. Journ.* vol. XIX, n°. 446.

[2]) Eenige opmerkingen omtrent de 14 maandelijksche beweging der aardpool en over de lengte harer periode (Some remarks upon the 14 monthly motion of the pole of the earth and upon the length of its period"). *Verslag Verg. Akad. Amsterdam*, 1898, 29 *Oct.*.

[3]) Après que cette note était déjà présentée à l'Académie, j'eus connaissance d'un nouvel article de M. CHANDLER: „On the latest advances in knowledge of the motion of the pole (*Popular astronomy*. Nov. 1898).

	λ	
Cap	— 18° 29′	1892,2—1894,2
Vienne	— 16 22	1892,9—1894,0
Prague	— 14 25	1889,2—1892,4
„		1895,2—1897,7
Naples	— 14 15	1893,4—1894,4
Berlin	— 13 24	1889,0—1893,0
Potsdam	— 13 4	1889,0—1890,3
„		1893,9—1897,5
Carlsruhe	— 8 24	1892,8—1896,5
Strassbourg	— 7 46	1891,4—1896,5
Lyon	— 4 47	1893,3—1897,2
New-York	+ 73 58	1893,4—1894,4
Philadelphie	+ 75 10	1896,8 1897,6
Bethlehem	+ 75 23	1890,0—1890,9
„		1892,8—1895,6
Washington	+ 77 3	1894,3 1897,7
Rockville	+ 77 10	1891,5 1892,5
San Francisco	+ 122 26	1891,4—1892,6
Honolulu	+ 157 50	1891,4—1892,4

λ = longitude par rapport au méridien de Greenwich.

A quelques rares exceptions près (Poulkova, Lyon et Washington), les observations ont été faites suivant la méthode de Horrebow. Nulle part cependant elles n'embrassent la période tout entière, et M. Albrecht a donc dû entreprendre de longs calculs pour déterminer par approximations successives, pour chaque station, la latitude moyenne, et faire de l'ensemble des résultats un système homogène de coordonnées, qui représentent le lieu actuel du pôle par rapport à une moyenne. M. Albrecht prit pour axes des coordonnées le méridien de *Greenwich*, et celui situé à 90° à l'ouest; il donne finalement, outre une courbe pour le mouvement du pôle, les coordonnées en question x et y pour chaque dixième d'année de 1890,0 à 1897,5.

La courbe de M. Albrecht est assez compliquée, et comme elle a été déduite avec le plus grand soin, on peut admettre qu'elle représente bien les résultats directs des observations. Aussi ai-je cru pouvoir dans mes calculs me dispenser de la tâche fastidieuse de remonter à ces résultats primitifs, et ai-je fait usage, sans hésiter, des coordonnées de

M. Albrecht. Cependant j'ai finalement encore comparé mes résultats aux observations elles-mêmes.

Voici les coördonnées x et y déduites par M. Albrecht et qui servent de base à mon calcul. Elles sont exprimées en millièmes de seconde:

x.

	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
1890	— 277	— 271	— 191	— 66	+ 62	+ 188	+ 251	+ 216	+ 93	— 55
1891	— 207	— 267	— 267	— 207	— 57	+ 90	+ 203	+ 264	+ 262	+ 196
1892	+ 73	— 68	— 219	— 274	— 243	— 70	+ 87	+ 183	+ 203	+ 171
1893	+ 107	+ 12	— 73	— 135	— 162	— 90	— 43	+ 19	+ 73	+ 109
1894	+ 118	+ 104	+ 81	+ 52	— 6	— 30	— 47	— 52	— 31	— 1
1895	+ 15	— 10	— 47	— 48	— 19	+ 13	+ 50	+ 6	— 57	— 109
1896	— 132	— 132	— 104	— 39	+ 51	+ 141	+ 188	+ 174	+ 90	— 21
1897	— 108	— 179	— 162	— 114	— 33	+ 67				

y.

	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
1890	— 76	+ 120	+ 254	+ 284	+ 225	+ 129	— 18	— 139	— 227	— 273
1891	— 235	— 95	+ 65	+ 225	+ 255	+ 171	+ 40	— 93	— 158	— 165
1892	— 132	— 81	— 60	— 21	+ 29	+ 160	+ 206	+ 175	+ 56	— 41
1893	— 106	— 122	— 121	— 105	— 59	+ 31	+ 60	+ 93	+ 96	+ 62
1894	+ 31	— 6	— 21	— 21	— 74	— 87	— 78	— 44	+ 13	+ 69
1895	+ 92	+ 63	+ 31	— 27	— 91	— 115	— 78	— 83	— 66	— 38
1896	+ 30	+ 103	+ 147	+ 151	+ 112	+ 112	+ 14	— 77	— 182	— 143
1897	— 83	— 24	+ 116	+ 168	+ 176	+ 151				

Pour la période 1891,0—1891,4 et pour 1892,7 les coordonnées sont un peu moins sûres, faute d'un nombre suffisant d'observations.

3. *Mouvement de quatorze mois.*

Comme dans mes calculs j'ai laissé de côté les résultats 1897,0—1897,5, je disposais de 70 coordonnées x et autant de coordonnées y. Prenant provisoirement pour longueur de la période 432 jours, on trouve que 6 périodes = 7 ans + 35 jours. Les données permettent donc de bien séparer les deux mouvements, mais cependant leurs périodes ne sont pas si exactement commensurables que l'on pourrait fonder là-dessus une méthode simple pour la détermination simultanée des éléments des deux mouvements. J'ai donc commencé par déterminer en première approximation le mouvement annuel, les coordonnées x et y diminuées de l'influence de ce mouvement servant ensuite à déterminer le mouvement de quatorze mois.

Le calcul des x et des y s'est fait indépendamment l'un de l'autre, et, admettant une longueur de la période de 432 jours, j'ai dans les deux cas combiné les 70 valeurs en 8 valeurs moyennes, qui ont servi de base au calcul des formules périodiques.

Je trouvai ainsi

$$x = + 0'',151 \cos 2\pi \frac{t - 2412439}{432}$$

$$y = - 0'',143 \sin 2\pi \frac{t - 2412438}{432}$$

où les époques sont données en dates juliennes.

Mes 8 valeurs moyennes sont représentées par ces formules avec les écarts suivants.

x obs.	Obs.—Calc.	y obs.	Obs.—Calc.
+ 0",127	— 0",017	— 0",046	— 0",003
+ 076	+ 7	— 115	+ 13
— 040	+ 7	— 118	+ 18
— 145	— 10	— 085	— 22
— 164	— 21	+ 036	— 12
— 056	+ 10	+ 157	+ 28
+ 059	+ 7	+ 141	+ 7
+ 120	— 15	+ 042	— 21

et l'on a

$$\sqrt{\frac{\Sigma \Delta x^2}{n}} = \pm 0'',013 \qquad \sqrt{\frac{\Sigma \Delta y^2}{n}} = \pm 0'',017.$$

M. ALBRECHT admet 0,″04 comme erreur moyenne [1]) de ses coordonnées; celle de la moyenne de 9 valeurs, à laquelle nous avons affaire ici, serait donc de 0,″013.

On voit que les amplitudes en x et en y sont à peu près égales et que la différence de phase est, à un seul jour près, de 90°. Le mouvement est donc, avec une grande approximation, *circulaire*, et *direct*, c'est-à-dire dirigé de l'ouest à l'est, comme la rotation de la terre.

Pour déterminer la longueur de la période, mes résultats doivent être combinés avec ceux d'observations antérieures. Dans mes premières recherches je me servis à cet effet des matériaux rassemblés par M. H. G. v. d. SANDE BAKHUYZEN, mais, pour la détermination sommaire que j'avais en vue, il me semblait pour diverses raisons préférable d'employer exclusivement les observations de Leyde 1864—1874 et de Poulkova 1882—1892.

C'est ainsi que j'obtins les époques suivantes de maximum des x = époques de latitude maxima pour Greenwich:

			Obs.—Calc.
Leyde 1864—68	Etoiles fondam.	2403394 [2])	+ 2 j.
„ 1864—74	Polaire	2403386 [2])	— 6
	En moyenne	2403390	— 2
Poulkova 1882—92	Cercle vertic.	2410298	+ 8
Observ. 1890—96		2412439	— 6

Attribuant aux trois résultats le même poids, nous aurons:

Epoque. 2408565
Période. . . . . 431,11 jours.

Les écarts entre l'observation et le calcul sont donnés dans la dernière colonne du tableau précédent.

L'époque trouvée ici est en avance de quatre jours sur celle résultant des calculs de M. H. G. v. d. SANDE BAKHUYZEN, qui trouva comme longueur de la période d'abord 431,22 et plus tard 431,55. Si j'avais

[1]) La valeur moyenne est 0″,01, mais elle diffère encore assez dans les différentes années (voir ALBRECHT, p. 8.)

[2]) Ces nombres diffèrent respectivement de 3 et 4 jours de ceux donnés dans le travail de M. H. G. BAKHUYZEN; ce qui tient à ce que j'ai interprété d'une manière un peu différente les résultats de M. WILTERDINK.

combiné sa valeur moyenne pour l'époque avec mon résultat j'aurais trouvé pour la période 430,36.

Je n'insisterai pas ici sur ce résultat, puisqu'on trouvera plus loin mes recherches ultérieures sur le même sujet. Je dirai seulement qu'il s'accorde de nouveau avec l'hypothèse que la longueur de la période est demeurée constante dans le cours des 35 dernières années.

Quant à l'amplitude, je réunis mes résultats déduits des x et des y en un seul en ayant égard à leurs poids respectifs, et j'y ajoutai quelques valeurs précédemment trouvées. J'obtins ainsi:

	Amplitude
Leyde 1864—68 Etoiles fondam.	0″,156
„ 1864—74 Polaire	0 ,158
Poulkova 1882—92	0 ,139
Résultat H. G. B. 1860—92	0 ,168
Résultat 1890—96	0 ,148.

Il me semblait qu'ici encore il n'y avait pas lieu provisoirement d'admettre une variabilité depuis 1860 et j'admis finalement comme éléments les plus probables du mouvement de quatorze mois depuis 1860:

Epoque du passage par l'axe posit. des x .	2408565
Période	431,1 j.
Amplitude	0″,155

et par suite

$$x = + 0'',155 \cos 2\pi \frac{t - 2408565}{431,1}$$

$$y = - 0'',155 \sin 2\pi \frac{t - 2408565}{431,1}.$$

4. *Mouvement annuel.*

Les x et y de M. Albrecht furent à présent débarrassés des valeurs déduites pour le mouvement de 431 jours, et les résidus me servirent à déterminer, en seconde approximation, le mouvement annuel. Je me servis toutefois à cet effet de valeurs légèrement différentes de celles données ci-dessus. J'admis comme amplitude 0″,151, comme période 431,0, et comme époque celle résultant des observations de 1890—96 seules, savoir 2412439 (ou 2408560).

Prenant la moyenne des valeurs pour les parties correspondantes des

diverses années, j'obtins pour les x et les y dix moyennes, d'où je déduisis des formules périodiques, réduites à leurs premiers termes, tout comme je l'avais fait pour la première approximation.

Les valeurs trouvées pour l'ensemble des 7 années ne s'écartaient que très peu de celles qu'avait fournies la première approximation, mais j'eus maintenant la faculté de diviser aussi la période en deux, et de déduire le mouvement annuel pour chacune de ces deux moitiés à part. Cela me semblait désirable attendu qu'il est fort bien possible à priori que ce mouvement, dû probablement à des influences météorologiques, offre de grandes différences suivant les années.

Tandis que la première approximation m'avait donné:

$$x = +0'',118 \cos 2\pi \frac{t-261}{365} \qquad y = +0'',068 \cos 2\pi \frac{t-142}{365}$$

le calcul donna maintenant:

$$1890-96 \quad x = +0'',116 \cos 2\pi \frac{t-261}{365} \qquad y = +0'',067 \cos 2\pi \frac{t-143}{365}$$

$$1890-92 \quad x = +0'',123 \cos 2\pi \frac{t-252}{365} \qquad y = +0'',087 \cos 2\pi \frac{t-126}{365}$$

$$1893-96 \quad x = +0'',113 \cos 2\pi \frac{t-269}{365} \qquad y = +0'',058 \cos 2\pi \frac{t-163}{365}$$

Les époques des maxima sont exprimées en jours à dater du commencement de l'année; exprimant ces époques en dates, nous aurons:

	pour les x.	pour les y.
1890—96	t_0 = sept. 18	t_0 = mai 23
1890—92	„ 9	„ 6
1893—96	„ 26	juin 12.

En comparant la formule pour la période entière avec les moyennes observées on trouve les écarts suivants:

x obs.	Obs.—Calc.	y obs.	Obs.—Calc.
— 0″,034	— 0″,009	— 0″,060	— 0″,008
— 085	+ 2	— 011	+ 6
— 117	— 2	+ 032	+ 8
— 107	— 7	+ 060	+ 4
— 061	— 15	+ 051	— 13
+ 025	0	+ 051	— 1
+ 089	+ 2	+ 024	+ 7
+ 109	— 6	— 017	+ 7
+ 089	— 11	— 058	— 2
+ 045	— 1	— 067	0

$$\sqrt{\frac{\Sigma \Delta x^2}{n}} = \pm\ 0'',007 \qquad \sqrt{\frac{\Sigma \Delta y^2}{n}} = \pm\ 0'',007$$

Les formules déduites pour 1890—92 et 1893—96 séparément laissent subsister des écarts qui ont à peu près la même valeur moyenne.

Les amplitudes, déterminées soit pour la période entière soit pour les deux moitiés, diffèrent sensiblement pour les x et les y; d'autre part, la différence de phase diffère distinctement de 90° = 91 jours, et atteint dans les trois cas 117°, 124° et 105°. La trajectoire du mouvement annuel du pôle est donc une ellipse passablement excentrique, dont les axes principaux sont inclinés par rapport au méridien de Greenwich, et le mouvement lui même est très approximativement une oscillation elliptique simple. L'écart moyen entre l'observation et le calcul est même sensiblement inférieur à celui trouvé dans le cas du mouvement de 431 jours.

Pour étudier plus en détail ce mouvement elliptique, j'ai dans les trois cas rapporté les coordonnées aux axes principaux des ellipses. Je reconnus tout d'abord que les grands axes des ellipses tombent à *l'est* du méridien de Greenwich, et font respectivement avec lui les angles suivants:

ellipse	1890—96	19° est.
„	1890—92	29° „
„	1893—96	10° „

Je trouvai ensuite pour les composantes du mouvement, suivant les axes principaux:

$$1890—96 \quad x = + 0'',121 \cos 2\pi \frac{t - \text{sept. } 28}{365}$$

$$y = - 0'',057 \sin 2\pi \frac{t - \text{sept. } 28}{365}$$

$$1890—92 \quad x = + 0'',136 \cos 2\pi \frac{t - \text{sept. } 23}{365}$$

$$y = - 0'',065 \sin 2\pi \frac{t - \text{sept. } 23}{365}$$

$$1893—96 \quad x = + 0'',114 \cos 2\pi \frac{t - \text{oct. } 1}{365}$$

$$y = - 0'',055 \sin 2\pi \frac{1 - \text{oct. } 1}{365}$$

Le mouvement est donc *direct*, tout comme le mouvement de 431 jours, et les époques sont celles du passage par les moitiés positives des grands axes. Les mouvements trouvés pour les deux moitiés de la période ne diffèrent pas assez pour qu'on puisse garantir la réalité de cette différence. On admettra donc provisoirement à mon avis, pour la trajectoire du mouvement annuel, pendant la période entière de 1890 à 1896, une ellipse, dont le grand axe est à 19° à l'est du méridien de Greenwich, et dont les demi-axes sont respectivement égaux à 0″,12 et 0″,06.

Comme je le remarquais plus haut, M. Chandler avait trouvé dès 1894 pour la composante annuelle une trajectoire excentrique, et je suis donc en général d'accord avec lui. Toutefois l'ellipse trouvée par cet auteur avait une inclinaison plus forte que la mienne (grand axe à 45° à l'est du méridien de Greenwich) et aussi une excentricité plus forte (demi-axes 0″,15 et 0″,04). Dans son récent travail qui embrasse la période entière 1890—1898 (*Astr. Journ.* N°. 446), M. Chandler trouve pour les éléments de l'ellipse annuelle des valeurs qui s'approchent un peu plus des miennes savoir: inclinaison du grand axe 40°, demi-axes

0″,137 et 0″,042, époque du passage par le grand axe oct. 8. C'est surtout pour l'inclinaison du grand axe que nos deux résultats diffèrent encore; et M. Chandler a émis l'opinion (*Popular Astronomy* 1898 Nov. p. 510) que cela tient en partie à ce que j'ai employé des éléments erronés pour le mouvement de 14 mois. Je ne saurais me ranger à cet avis, car même en admettant que la longueur de la période que j'ai adoptée (431 j.) soit très fautive, l'influence sur le mouvement annuel en serait encore très petite. Cela ressort déjà de la différence minime entre mes résultats de la première et de la seconde approximation; et les calculs que j'ai faits plus tard pour le mouvement de 14 mois et qui seront exposés plus loin l'ont montré d'une manière plus directe encore (voir page 470).

M. H. G. v. d. Sande Bakhuyzen, pour déduire le terme annuel dans son travail de févr. 1894, ne s'est servi que des résultats obtenus au moyen de la méthode de Horrebow qui avaient été publiés jusqu'à ce moment, savoir ceux des observatoires de Berlin, Potsdam, Prague et Strasbourg, de 1889 à 1892. Il va de soi qu'on ne peut en déduire que la coordonnée x (suivant le méridien de Greenwich). Si l'on y procède en considérant, pour faire la réduction pour les faibles différences de longitude, le mouvement comme circulaire, on aura

$$x = + 0'',112 \cos 2\pi \frac{t - \text{sept. } 12}{365},$$

résultat qui concorde remarquablement avec ce que nous avons pu déduire des matériaux bien plus étendus.

Dans les résultats des déterminations absolues des distances zénithales il faut craindre à tel point l'influence de perturbations systématiques de période annuelle, qu'ils ne pourront pas à mon avis contribuer à une connaissance plus exacte du terme annuel du mouvement du pôle; tout au moins sans faire pour chaque série d'observations des recherches approfondies sur ces causes d'erreur. Sans doute, les résultats obtenus par la méthode de Horrebow ne sont pas tout à fait exempts de ces perturbations, et l'on devra craindre surtout l'influence d'un dénivellement des couches d'air, soit dans la salle d'observation soit dehors [1]). Je crois

[1]) Voir entre autres:

H. G. v. d. S. Bakhuyzen. Ueber den Einfluss der Strahlenbrechung im Beobachtungssaale auf die mit dem Meridiankreise bestimmten Declinationen, *Astr. Nachr.* Bd. 72, N°. 1720—1721 (1868).

cependant, surtout en tenant compte du bon accord entre les résultats de 1890—92 et de 1893—96, qui ne furent pas fournis par les mêmes observatoires, que mes résultats méritent confiance quant aux lignes générales du phénomène. Il serait moins aisé de dire jusqu'à quel point ils sont encore valables pour les années antérieures à 1890 ou postérieures à 1896. Il me semblerait prématuré d'émettre un avis sur ce point.

5. *Comparaison entre le mouvement observé et la somme des deux termes admis.*

Pour rechercher le degré de précision avec lequel l'ensemble des deux termes admis représente les observations, j'ai comparé d'abord les x et y de M. Albrecht aux valeurs calculées d'après ma formule. J'admis à cet effet pour le mouvement de 431 jours les mêmes éléments qui m'avaient servi à déduire le mouvement annuel; pour le mouvement annuel je fis usage des résultats définitifs que j'avais obtenus pour la période entière.

Je trouvai ainsi les différences suivantes entre l'observation et le calcul, exprimées en centièmes de seconde.

x Albrecht — x calculé.

	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
1890	— 10	— 6	— 2	+ 1	+ 2	+ 2	+ 1	— 1	— 6	— 7
91	— 8	— 4	— 1	0	+ 3	+ 3	+ 1	0	+ 2	+ 5
92	+ 6	+ 6	+ 1	— 3	— 5	0	+ 3	+ 2	— 1	— 2
93	— 1	+ 1	+ 2	+ 2	0	+ 4	+ 1	— 1	— 2	0
94	+ 2	+ 4	+ 6	+ 7	+ 4	+ 2	0	— 2	0	+ 3
95	+ 4	0	— 7	— 10	— 10	— 8	— 3	— 2	— 2	0
96	+ 1	+ 1	— 1	— 3	— 4	— 3	— 2	+ 1	+ 2	+ 3
97	+ 6	+ 5	+ 6	+ 3	— 2	— 6				

Die Polhöhe von Potsdam (Veröffentl. des K. Preuss. Geod. Inst.) p. 118—121 et p. 138—140.

R. Radau. Essai sur les réfractions astronomiques, p. 53 et suiv.

Th. Albrecht. loc. cit. p. 11—12.

y Albrecht — y calculé.

	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
1890	— 4	+ 5	+ 9	+ 8	+ 4	+ 2	— 1	— 2	— 3	— 6
91	— 7	— 3	+ 1	+ 7	+ 4	— 3	— 9	— 11	— 6	+ 1
92	+ 7	+ 8	+ 2	— 5	— 8	— 1	+ 4	+ 6	+ 1	0
93	0	+ 1	0	— 2	— 4	— 1	— 2	— 1	0	— 1
94	0	0	+ 3	+ 5	+ 1	— 1	— 2	— 2	— 1	0
95	— 1	— 5	— 6	— 7	— 8	— 6	+ 6	+ 6	+ 5	+ 1
96	— 1	— 2	— 3	— 2	+ 2	+ 8	+ 9	+ 9	+ 2	+ 4
97	+ 1	— 4	— 1	— 3	— 4	— 1				

$$\sqrt{\frac{\Sigma \Delta x^2}{n}} = \pm\ 0'',040 \qquad \sqrt{\frac{\Sigma \Delta y^3}{n}} = \pm\ 0'',045$$

M. Albrecht admet comme erreur moyenne de ses coordonnées $\pm\ 0'',04$, c'est-à-dire la même valeur environ que l'écart moyen de ces coordonnées de ma formule. Cependant les écarts affectent parfois un caractère systématique.

En second lieu j'ai comparé à ma formule les résultats fournis par les séries particulières d'observations, tels que M. Albrecht les a utilisés, et qui sont à quelques exceptions près des moyennes mensuelles. M. Albrecht avait déjà de son côté fait une comparaison analogue avec sa courbe empirique, et comme lui je n'ai employé pour déduire les écarts moyens que les observations jusqu'à 1896,5, le mouvement après cette époque n'étant pas encore connu avec le même degré de précision. J'ai également négligé les observations rejetées par M. Albrecht parce qu'elles montraient des erreurs systématiques évidentes. Enfin il y a encore à noter que dans cette comparaison j'employai pour l'époque du maximum dans le mouvement de 14 mois la valeur

définitive obtenue plus haut, savoir 2408565; les valeurs pour la période et l'amplitude étaient les mêmes que précédemment [1]).

Soient Δ_A et Δ_B les écarts des moyennes mensuelles respectivement de la courbe de M. ALBRECHT et de ma formule. J'en ai fait usage d'une part pour calculer les écarts moyens:

$$M_A = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta_A^2}{n}} \quad \text{et} \quad M_B = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta_B^2}{n}}$$

pour chaque observatoire ou plûtot chaque série d'observations, puisque quelques observatoires en ont fourni plus d'une. D'autre part j'ai réuni les Δ_A et les Δ_B, en ayant égard à leurs signes, en moyennes semi-annuelles: pour l'hiver nov.—avril et pour l'été mai—oct.

Soient Δ'_A et Δ'_B ces moyennes; je ne les ai formées que dans les cas où il y avait pour une demi-année au moins 4 moyennes mensuelles, et ce nombre est pour mes Δ' en moyenne 5,4. Les Δ' représentent les écarts des moyennes semi-annuelles des observations; j'en ai déduit ensuite les écarts moyens:

$$M'_A = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta'^2_A}{n}}, \quad M'_B = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta'^2_B}{n}}$$

Voici les valeurs que j'obtins pour les M_A (obtenus déjà par M. ALBRECHT), M_B, M'_A et M'_B pour chacune des 27 séries d'observations. Pour quelques séries les M' n'ont qu'un poids assez faible.

---

[1]) Les légères divergences dans les valeurs employées pour les diverses comparaisons s'expliquent par le fait que je les exécutai à des époques différentes. Vu la petitesse des différences il ne me semblait pas nécessaire de refaire mes calculs.

	M_A	M_B	M'_A	M'_B
Tokio	± 0″,039	± 0″,044	± 0″,018	± 0″,022
Kasan 1e Série	56	56	18	15
" 2e "	49	58	30	36
" 3e "	47	58	21	22
Poulkova 1e Série	47	60	35	50
" 2e "	61	60	28	37
" 3e "	90	102	68	80
Cap	79	77	10	07
Vienne	65	70	12	04
Prague 1e Série	60	81	47	70
" 2e "	89	99	29	40
Naples	62	70	35	30
Berlin 1e Série	60	51	41	40
" 2e "	51	68	21	51
Potsdam 2e "	52	49	25	29
Carlsruhe	89	108	60	82
Strasbourg	64	74	32	41
Lyon	78	77	46	50
New-York	66	71	23	15
Bethlehem 1e Série	40	75	08	21
" 2e "	29	31	10	09
" 3e "	69	74	55	72
Washington	81	105	24	50
Rochville	88	112	06	49
San Francisco	57	72	29	64
Honolulu 1e Série	30	49	13	44
" 2e "	52	66	16	41

Ensuite j'ai encore calculé ces mêmes écarts moyens et en outre les quantités

$$M_d = \sqrt{M_B^2 - M_A^2}, \qquad M'_d = \sqrt{M'^2_B - M'^2_A}:$$

a. pour la moyenne des 27 séries,

b. pour la moyenne des 18 séries pour lesquelles $M_A < 0'',066$,

c. pour la moyenne des 20 séries obtenues en Europe, au Cap, à Tokio et à Honolulu, dont dépendent surtout les x,

d. pour la moyenne des 7 séries obtenues en Amérique, dont dépendent surtout les y.

	M_A	M_B	M_d	M'_A	M'_B	M'_d
a.	± 0″,063	± 0″,074	± 0″,037	± 0″,032	± 0″,045	± 0″,031
b.	52	62	33	27	39	28
c.	63	71	32	34	45	29
d.	64	81	49	27	46	37

De ces deux tableaux on peut tirer quelques conclusions:

1°. Les M_B sont en général un peu plus forts que les M_A et les différences sont encore plus marquées pour les M'. Cela peut tenir: 1. à des divergences réelles entre le vrai mouvement du pôle et ma formule, 2. aux erreurs systématiques des observations pour autant qu'elles ont pu passer dans la courbe de M. ALBRECHT. Les M_d et M'_d représentent les valeurs moyennes de l'influence combinée de ces deux circonstances, qui se trouve être très sensible.

2°. Tandis que, s'il ne s'agissait que d'erreurs variant de mois en mois, il faudrait que les M'_d fussent à peu près $\sqrt{5,4} = 2,3$ fois plus petits que les M_d, il se trouve que les premiers ne sont qu'un peu moins forts que les seconds. Donc nous avons affaire à des influences qui pendant assez longtemps agissent dans le même sens.

3°. Il *paraîtrait* que ces influences se font un peu moins sentir pour les séries les plus exactes.

4°. Si l'on considère séparément les séries américaines qui ont servi principalement à déduire les y, on trouve pour elles des valeurs plus fortes de M_d et M'_d que pour les autres. Cela peut tenir — si ce n'est à des causes fortuites — à ce que les y suivant ma formule sont moins exacts que les x et à ce que les erreurs systématiques des observatoires américains, bien moins nombreux que ceux de l'Europe, se sont fait sentir davantage dans les coordonnées de M. ALBRECHT [1]) Je crois que c'est cette dernière cause qui a agi, mais la conclusion est incertaine [2]).

Tout tend donc à faire croire qu'il y a des erreurs systématiques bien sensibles en jeu, mais il est moins aisé de dire quelle est la part qui leur revient. Seuls les écarts d'observatoires voisins comparés entre eux peuvent nous renseigner plus ou moins à cet égard. En effectuant ces comparaisons pour les observations de Potsdam, Carlsruhe, Strasbourg et Lyon de 1894,0 à 1896,5 et de même pour celles de Prague, Berlin et Strasbourg de 1890—1892 (d'autres combinaisons ne peuvent pas ajouter grand chose à notre connaissance à cet égard), on trouve pour l'erreur moyenne totale d'une valeur de $\Delta\Phi$ (moyenne mensuelle) $\pm 0'',071$ et d'une moyenne semi-annuelle $\pm 0'',049$, tandis

---

[1]) Voir ALBRECHT, l. c. p. 9.

[2]) Il est vrai que, tandis que pour l'amplitude dans le mouvement de 14 mois les x me donnaient $0'',151$ et les y $0'',143$, c'est la première valeur qui a été adoptée, mais l'influence de cette circonstance doit être faible.

que pour les écarts moyens de ma formule on a trouvé $\pm$ 0″,074 et $\pm$ 0″,045. Ainsi il se pourrait que les erreurs systématiques des observations fussent pour beaucoup dans ces écarts.

D'autre part cependant il semblerait parfois que le mouvement du pôle s'écarte réellement de ma formule, notamment dans l'été de 1895, où les moyennes semi-annuelles de ces écarts ont pour les observatoires européens les valeurs suivantes:

	Δ'_B
Kasan	— 0″,022
Prague	— 48
Potsdam	— 30
Carlsruhe	— 170
Strasbourg	— 90
Lyon	— 37

En conclusion il reste encore douteux à mon avis, si les observations de 1890—97 peuvent oui ou non être représentées dans les limites de leurs erreurs par une formule à deux termes à éléments constants.

6. *Nouvelles recherches sur le mouvement de quatorze mois.*

a. Les formules de M. Chandler.

Avant de parler des résultats qu'ont fournis mes calculs ultérieurs relatifs au mouvement de quatorze mois, je donnerai un aperçu des résultats auxquels était arrivé M. Chandler en 1894 (*Astr. Journ.* N°. 322), et de ceux qu'il a déduits dernièrement (*Astr. Journ.* N°. 446).

Sa formule de 1894 donna pour les époques du *minimum*

$$\left.\begin{aligned} T &= 2402327^{j} + 428^{j},6\ E + 55^{j} \sin \psi \\ \text{dans lequel} \\ \psi &= (t - 1865,25).\ 5^{\circ},48 = E \times 6^{\circ},43 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

cette dernière expression avec un degré suffisant d'approximation.

D'où il résulte pour la longueur de la période, osculant pour l'époque E:

$$P = 428^{j},6 + 6^{j},2 \cos (E \times 6^{\circ}43) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

La longueur de la période peut donc varier entre $434^j,8$ et $422^j,4$, et le cycle de cette variation embrasse 56 périodes ou 66 ans. La longueur maxima aurait eu lieu en 1865, la longueur minima en 1898.

Dans son dernier mémoire, M. Chandler part de cette formule, et la soumet à l'épreuve au moyen des observations de 1890 à 1897. Il ne fait pas usage des x et y de M. Albrecht, mais de valeurs déduites par lui-même d'une manière un peu différente, lesquelles valeurs ne présentent d'ailleurs que de légères différences avec les premières. La longueur de la période dont part M. Chandler est donc d'environ 423 jours, et les observations le conduisent à une correction de + 5 jours. Cependant, à ce que fait observer l'auteur, cette correction serait tout à fait incertaine, attendu que la longueur de la période annuelle pourrait bien ne pas être *exactement* égale à une année. Un peu plus tard cependant, outre la correction de + 8 jours trouvée pour l'époque moyenne, M. Chandler en admet une de + 4 jours pour la période, et comme il tient pour démontré que celle-ci est variable, il ajoute à la formule pour les époques un terme renfermant E à la deuxième puissance.

Cette formule devient donc:

$$T = 2412646^j + 427,^j0\ E - 0^j,08\ E^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

où l'époque initiale est prise 24 périodes plus tard que dans la formule précédente.

En comparant cette formule aux observations anciennes, comme le fait M. Chandler, on s'aperçoit qu'elle satisfait passablement à celles qui ont été faites depuis 1835, mais en aucune façon à celles de Pond, qui laissent pour l'époque un écart de 166 jours. Or, malgré que M. Chandler attachât jadis beaucoup d'importance aux observations de Pond, il semble cependant qu'il veuille considérer les éléments de la formule (3) comme les „revised elements" qu'il se proposait de déterminer. Mais on se prend à en douter de nouveau, quand au nombre des conclusions déduites, dans une autre partie du travail (p. 107), de ce que l'auteur dit être „substantially all the competent testimony available", on trouve: (*b*) „that the mean period since 1825 is 428 days within a small fraction of a day" (la formule (3) nous donne pour cette quantité $431^j,6$); et d'autre part (*d*) that the hypothesis of a change in the period uniform with the time is incompatible with the observations before 1860", et (*e*) „that a change per saltum between 1830

and 1860 is also incompatible with the facts". Quoiqu'il en soit, dans la suite je désignerai la formule (3) par CHANDLER 1898 [1]).

Les différences entre les époques determinées suivant cette formule et celle de 1894 sont assez petites de 1870 à 1894, mais augmentent rapidement en dehors de cette intervalle. C'est ainsi qu'on trouve pour

Ch. 1898 — Ch. 1894:

1830	— 126 j.	1870	+ 10 j.
1840	— 25	1880	— 12
1850	+ 35	1890	— 3
1860	+ 39	1900	+ 32.

Dans sa formule de 1894 M. CHANDLER fit dépendre l'amplitude également de l'argument ψ, et trouva pour elle l'expression

$$r = 0'',135 + 0'',05 \sin \psi.$$

L'amplitude oscillerait donc entre 0",08 et 0",18; elle aurait atteint sa valeur minima en 1849 et en 1882 sa valeur maxima.

Dans sa théorie de 1898 l'auteur se tint à cette formule et se contenta, pour obtenir un meilleur accord avec les observations de 1890—98, de diminuer la constante de 0",01 et de la porter à 0",125.

b. Longueur de la période déduite des observations de 1890—1897.

Je passe maintenant à l'exposé de mes propres recherches.

En premier lieu, j'examinai ce que les observations de 1890—97 peuvent nous apprendre à elles seules quant à la longueur de la période de 14 mois. A cet effet, je soumis au calcul aussi bien pour les x que pour les y, les résultats des trois premières et des trois dernières années séparément [2]).

J'obtins ainsi les résultats qui suivent pour les époques moyennes du maximum, auxquels j'ajoute ceux trouvés pour la période entière de 1890—96. Je les compare avec ma formule obtenue antérieurement,

---

[1]) Il résulte de la notice de M. CHANDLER dans „*Popular Astronomy*" que cela est réellement conforme à son intention.

[2]) Je considérai déjà séparément les x des trois dernières années dans ma première note des comptes-rendus de l'académie d'Amsterdam.

que je désignerai dans la suite par E. B. I., et aussi avec les deux formules de M. CHANDLER.

	Obs.	Obs.—E.B.I.	Obs.—Ch.94	Obs.—Ch.98
x.				
1890—1896	2412439	—6	+ 13	+ 6
1890—1892	2412006	—7	+ 3	0
1894—1896	2413300	—7	+ 28	+ 13
y.				
1890—1896	2412438	—7	+ 12	+ 5
1890—1892	2412007	—6	+ 4	+ 1
1894—1896	2413298	—9	+ 26	+ 11

Si ensuite on déduit des résultats partiels séparés les uns des autres par trois périodes, la longueur de la période, on trouve

d'après les x $431^{j},3$
et les y $430^{j},3$.

L'accord dans des limites si étroites avec les résultats déduits de grands intervalles me semblait devoir être considéré comme en partie accidentel. Dans le but d'examiner de plus près le degré d'exactitude auquel on peut atteindre, j'ai procédé de la manière suixante. J'avais dans le paragraphe précédent comparé les coordonnées x et y de M. ALBRECHT avec les valeurs calculées d'après ma formule. J'ai à présent agi de même pour des formules, qui ne différaient de la mienne qu'en ce que j'adoptai successivement pour la période de 14 mois 423 et 428 jours, d'après les deux formules de M. CHANDLER. Je retins l'époque moyenne qui ne diffère pas sensiblement de 1893,0. En dernier lieu j'institnai encore une comparaison de la manière suivante. Il se pourrait que l'accord entre l'observation et le calcul, détruit par

l'introduction d'une valeur différente pour la période, fût rétabli en introduisant aussi d'autres valeurs pour le mouvement annuel. Ayant donc admis pour la période de 14 mois 423 jours je déduisis de nouveau les éléments du mouvement annuel, et j'introduisis aussi ces derniers dans le calcul.

Je ne donnerai pas ici ces comparaisons in extenso, mais seulement les sommes des carrés des écarts et les valeurs moyennes de ces derniers, trouvées dans les différents cas, et y joignant les valeurs antérieurement trouvées en admettant pour la période 431 jours. La dernière ligne du tableau suivant contient les valeurs qu'on obtient en admettant aussi de nouveaux éléments pour le mouvement annuel.

Période	$\Sigma \Delta x^2$	Ecart moyen	$\Sigma \Delta y^2$	Ecart moyen.
431	1207	$\pm$ 0″,040	1582	$\pm$ 0″,046
428	1322	$\pm$ 0 ,042	1651	$\pm$ 0 ,047
423	1699	$\pm$ 0 ,047	2083	$\pm$ 0 ,052
423_2	1708	$\pm$ 0 ,047	1976	$\pm$ 0 ,051.

On voit que l'hypothèse d'une période de 428 jours satisfait à peu près aussi bien aux observations que celle d'une période de 431 jours. Au contraire, l'hypothèse d'une période de 423 jours laisse subsister des erreurs sensiblement plus grandes, qui ne sont presque pas diminuées par l'introduction de nouveaux éléments pour le mouvement annuel.

Le résultat auquel nous arrivons est donc celui-ci, que les observations de 1890—97 sont déjà suffisantes par elles-mêmes à réfuter l'hypothèse d'un mouvement de 423 jours; mais on ne saurait pousser beaucoup plus loin ses conclusions.

Je ferai encore une autre remarque. Les nouvelles formules pour le mouvement annuel, auxquelles allusion fût faite tantôt, sont les suivantes. Les x et les y y sont rapportés aux axes primitifs des coordonnées:

$$x = + 0'',120 \cos 2\pi \frac{t-259}{365}$$

$$y = + 0'',078 \cos 2\pi \frac{t-138}{365}.$$

Il s'ensuit pour l'inclinaison du grand axe de la trajectoire elliptique par rapport au méridien de Greenwich: 24° à l'est.

On voit donc qu'en admettant pour la période de 14 mois une valeur plus petite de 8 jours l'influence sur la déduction du mouvement annuel ne se fait encore guère sentir. Il me paraît que cela contredit directement l'opinion de M. Chandler que j'ai rapportée p. 460.

c. Observations au cercle vertical de Poulkova 1863—1875.

J'ai en second lieu procédé à une nouvelle étude du mouvement de 14 mois en faisant usage de tous les résultats d'observations anciennes et récentes dont je pouvais disposer. Seulement je dois tout d'abord avertir que cette étude ne prétend nullement épuiser la matière. Il aurait pour cela fallu faire d'abord de longues recherches spéciales sur plusieurs séries d'observations. Je me suis contenté de comparer entre eux et avec mes résultats des années 1890—97 les résultats des recherches et calculs faits par autrui, et d'en tirer les conclusions qui me paraissaient les plus probables. Ce n'est que pour les observations faites au cercle vertical de Poulkova en 1863—1875, que j'ai encore fait quelques calculs moi-même.

Ces observations ont déjà donné lieu à plusieurs recherches relativement à la variation de la latitude. Ce fut d'abord M. Chandler qui soumit au calcul les observations de la Polaire faites de 1863—1870 par M. Gyldén et celles de 1871—1875 par M. Nyrén (*Astr. Journ.*, N°. 293). Plus tard ces calculs furent repris avec plus de précautions par M. H. G. v. d. S. Bakhuyzen, qui obtint des résultats ne différant que fort peu de ceux de M. Chandler. Mais ce fut M. Ivanof qui étendit ses recherches à toutes les étoiles observées au cercle vertical et en fit le sujet de deux mémoires très complets [1]).

Les résultats de M. Ivanof méritent plus de confiance en ce qu'ils sont déduits d'un bien plus grand nombre d'observations. En revanche on peut leur objecter — et c'est M. Ivanof lui-même qui en fait la remarque — que les résultats des deux observateurs ne sont pas traités

[1]) A. Ivanof, Variations de la latitude de Poulkovo déduites des observations 1863—75. (*Mélanges math. et astr.* T. VII). St. Pétersbourg 1894.

A. Ivanof, Recherches définitives sur les variations de la latitude de Poulkovo (*Bull. Acad. Pétersb.* Série V, T. II). St. Pétersbourg 1895.

séparément, quoique M. Nyrén ait montré [1]) qu'il y a entre eux une différence personnelle qui semble bien marquée. D'autre part il y a à faire une remarque générale concernant toutes les séries d'observations qui se répartissent sur un grand nombre d'étoiles. C'est que probablement les observations des étoiles individuelles ne seront pas uniformément distribuées sur la période entière. Si par suite toutes les phases du mouvement du pôle ne sont pas également représentées pour une étoile déterminée, sa distance zénithale telle qu'on la déduit de la moyenne des observations ne correspondra pas à la latitude moyenne; et il en résultera que toujours l'amplitude de la variation de la latitude sera trouvée *trop petite*.

Cependant cette dernière circonstance n'a pas d'influence sur la détermination de l'époque du maximum, qu'il importe le plus de connaître avec exactitude. Quant à la question de la différence personnelle, quoique de nouvelles recherches sur ce point soient désirables il me paraît peu probable qu'il puisse en résulter une erreur notable dans l'époque moyenne. D'autre part les observations d'une seule étoile peuvent être facilement sujettes à des erreurs systématiques; et il semble bien que c'est le cas pour les observations de la Polaire par M. Gyldén.

Tout bien considéré il me semblait donc que les résultats de M. Ivanof méritent probablement le plus de confiance; mais j'ai cru qu'on pourrait leur appliquer maintenant un calcul encore un peu plus rigoureux.

M. Ivanof a réuni ses valeurs primitives de $\Phi - \Phi_0$ en moyennes mensuelles (Rech. déf. p. 265). Ensuite il les corrige pour le mouvement annuel tel qu'il l'a déduit des observations de la Polaire; et finalement il réunit les mois qui correspondent à la même phase dans le mouvement de 14 mois. De cette manière il obtient 14 valeurs de $\Phi - \Phi_0$ d'où il déduit l'amplitude et l'époque au moyen d'un procédé graphique (p. 269).

J'ai d'abord opéré la solution rigoureuse des 14 équations résultant des $\Phi - \Phi_0$ de M. Ivanof; et ce sont les résultats de cette solution que j'ai incorporés dans ma note d'octobre 1898. Cependant en considérant la question de nouveau il me semblait préférable de partir des $\Phi - \Phi_0$ primitifs (Var. de la lat. p. 517) et de les corriger pour le terme annuel tel que M. Ivanof l'a déduit finalement de toutes les observations savoir:

[1]) Observations de Poulkova, Vol. XIV, p. (50).

$$\varphi - \varphi_0 = + 0'',04 \sin (\Theta + 323^\circ) \qquad \text{(Rech. déf. p. 273)}$$

Ensuite j'ai réuni les valeurs corrigées, en ayant égard à leurs poids, en 24 moyennes d'après la phase, en admettant pour la période $1^{an},180 = 431^j,0$. De cette manière j'obtins les valeurs suivantes (phase $= 0^\circ$ pour 1869,775):

Phase.	$\varphi - \varphi_0$	Phase.	$\varphi - \varphi_0$
0°,0	+ 0",027	181°,8	+ 0",006
15 ,9	+ 0 ,038	195 ,9	— 0 ,002
33 ,6	— 0 ,084	209 ,3	+ 0 ,088
50 ,0	— 0 ,058	223 ,0	+ 0 ,102
65 ,0	— 0 ,167	244 ,1	+ 0 ,026
81 ,8	— 0 ,138	258 ,1	+ 0 ,128
94 ,6	— 0 ,173	272 ,4	+ 0 ,200
109 ,2	— 0 ,137	286 ,8	+ 0 ,134
125 ,1	— 0 ,084	301 ,7	+ 0 ,144
135 ,5	— 0 ,124	316 ,7	+ 0 ,167
151 ,3	— 0 ,051	330 ,7	+ 0 ,061
164 ,1	— 0 ,075	348 ,7	+ 0 ,047

La solution des 24 équations me donna:

$$\varphi - \varphi_0 = + 0'',146 \cos (t - 2404315)$$

tandis que M. Ivanof lui-même avait trouvé:

$$+ 0'',14 \cos (t - 2404313).$$

Les deux résultats sont presque identiques. Il se peut que tous les deux donnent pour l'amplitude des valeurs un peu trop petites, mais je ne crois pas qu'on puisse déduire de toutes les observations une amplitude aussi grande que celle qui résulte des observations de la Polaire seule lorsqu'on traite séparément les résultats des deux observateurs, savoir 0",226 pour M. Gyldén et 0",179 pour M. Nyrén.

d. L'amplitude.

Je vais considérer d'abord l'amplitude, car c'est surtout par elle que nous pourrons juger si nous avons oui ou non le droit d'admettre la continuité du mouvement de quatorze mois dans le cours de ce siècle.

Déjà en 1892 M. NEWCOMB [1]) fit remarquer que suivant la théorie dynamique la longueur de la période doit être invariable, mais qu'il peut y avoir des perturbations qui modifieront l'amplitude et troubleront la continuité du mouvement. Il montra de plus que les observations semblaient déjà indiquer l'existence d'une pareille perturbation entre 1840 et 1860, et cela fut rendu encore plus probable par M. H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN dans son travail de 1894. Or la théorie dynamique nous apprend [2]) qu'une pareille perturbation doit agir d'une manière relativement brusque. Lorsque dans l'intérieur de la terre il y a de lents déplacements séculaires de masse, l'axe du plus grand moment d'inertie sera complètement suivi dans ses mouvements par l'axe de rotation. Lorsque l'axe d'inertie exécute un mouvement périodique, l'axe de rotation aura un mouvement de la même période, qui se superpose à son propre mouvement. Mais lorsqu'il y a de brusques déplacements de masse, c'est l'axe d'inertie seul qui se déplace, de telle sorte que l'angle du cône que décrit l'axe de rotation autour de l'axe d'inertie change, et qu'il intervient dans ce mouvement une discontinuité. L'amplitude varie et de même en général la phase, mais après le mouvement reprend suivant l'ancienne période.

Je rassemble ci-dessous les résultats fournis pour l'amplitude par les diverses séries d'observations.

---

[1]) S. NEWCOMB. Remarks on Mr. CHANDLER's law of variation of terrestrial latitudes (*Astr. Journ.* vol. XII, N⁰. 271). Ce n'est qu'après la publication de ma note d'octobre 1898 que mon attention fut appelée sur cette notice de M. NEWCOMB.

[2]) Voir entre autres HELMERT, Die math. und phys. Theorien der höheren Geodäsie. Bd. II, p. 417.

Série d'observations.	Amplitude.	Autorité.
Greenwich C. mur.....1825—1836	0",126	Ch. A. J. 315.
„ „ „ ....1836—1850	0 ,060	Ch. A. J. 320.
Poulkova 1e vert.....1840—1855	0 ,035	„ „ „ 296.
„ C. vert.....1840—1849	0 ,056	H. G. B. A. N. 3275.
„ „ „ .....1840—1849	0 ,08	Ivanof, Rech. déf.
Greenwich C. mér.....1851—1858	0,069	H. G. B. A. N. 3261.
„ „ „ ....1858—1865	0 ,175	H. G. B. A. N. 3261.
Washington 1e vert...1862—1867	0 ,126	„ „
Leyde Ét. fondam.....1864—1868	0 ,156	Résult. Wilterdink.
„ Polaire ... ...1864—1874	0 ,158	„ „ „ „
Greenwich C. mér.....1865—1872	0 ,233	H. G. B. A. N. 3261.
Poulkova C. vert. Pol..1863—1870	0 ,226	„ „
„ „ „ 1871—1875	0 ,179	„ „
„ „ 1863—1875	0 ,146	Ivanof, Var. lat., E. F. B.
„ 1e vert.....1875—1882	0 ,236 [1])	Ch. A. J. 297.
„ C. vert. ....1882—1891	0 ,145 [2])	Nyrén, Bull. Pét. T. 35.
„ „ „ .....1882—1889	0 ,139	H. G. B. A. N. 3261.
Greenwich C. mér.....1880—1891	0 ,141	Ch. M. N. Vol. 53.
Madison.....1883—1890	0 ,152	Ch. A. J. 307.
Lyon.....1885—1893	0 ,175	„ „ 334.
Travail Albrecht ....1890—1896	0 ,148	E. F. B. Ac. Amst. 1898.
„ „ 1890—1892	0 ,167 [3])	Résult. E. F. B.
„ „ 1894—1896	0 ,131 [3])	„ „

Avant de considérer de plus près les nombres de ce tableau, il faut d'abord se rappeler la remarque que je faisais plus haut, que pour quelques-unes des séries d'observations l'amplitude déduite sera probablement un peu trop petite. Cette remarque s'applique surtout aux observations faites au cercle vertical de Poulkova et à celles de Madison. Les observations des étoiles fondamentales faites à Leyde seraient dans le même cas, si ce n'était que pour elles M. Wilterdink a déduit la valeur probable de la correction qu'il faut appliquer à l'amplitude telle qu'elle fut trouvée d'abord. Cependant pour les observations de Poulkova de 1882 à 1891 M. Nyrén a fait voir (loc. cit.) que la

[1]) Le résultat déduit par M. Nyrén des observations de 1875—1878 et publié dans *Bull. Pét.* T. 35, savoir 0",33 est sans doute trop grand par suite de l'influence du mouvement annuel.

[2]) Résultat pour le mouvement total, sur lequel le mouvement annuel semble avoir eu toutefois peu d'influence.

[3]) Résultats déduits par moi pour les groupes partiels.

correction ne saurait être considérable, et en général je ne crois pas que les erreurs en question pourraient modifier les conclusions auxquelles nous serons conduits.

Ensuite comme j'ai donné pour quelques séries les résultats de deux calculs différents, il faut faire un choix entre eux. La question n'a d'importance que pour les observations de Poulkova de 1863—1875 pour lesquelles (voir p. 472) il semblerait le mieux d'admettre le résultat déduit des recherches de M. Ivanof. Pour Poulkova 1840—1849 j'admets le résultat de M. H. G. Bakhuyzen et pour Poulkova 1882—1891 celui de M. Nyrén qui est du reste presque identique à celui de M. H. G. Bakhuyzen.

Enfin il faut encore attribuer aux résultats des poids relatifs. Je reviendrai sur ce point en considérant les époques. Pour le moment il suffira de dire que pour les séries après 1858 j'admets les mêmes poids que pour les époques (voir p. 477), qu'aux 4 séries entre 1836 et 1858 j'attribue les poids 1, 2, 3 et 2 et que je laisse de côté le résultat isolé des observations avant 1836.

Nous réunirons à présent les résultats en 5 groupes et obtenons ainsi les valeurs moyennes suivantes:

1847	Amplitude	0″,052	Poids	8
1864	„	0 ,148	„	5
1869	„	0 ,162	„	7
1885	„	0 ,168	„	8
1892	„	0 ,155	„	8.

Ce qui frappe en premier lieu quand on considère ce tableau, c'est que pour le premier groupe 1836—1858 on trouve une valeur notablement plus faible que pour les groupes après 1858, entre lesquels on ne constate à première vue aucune différence. Il ne serait pas facile de déterminer les erreurs moyennes de ces valeurs, mais il me semble que les résultats acquis montrent déjà à l'évidence qu'entre 1850 et 1860 il y a eu un changement brusque; et la remarque faite par M. Newcomb et M. H. G. Bakhuyzen se confirme pleinement. Au contraire nous n'avons provisoirement aucune raison d'admettre une variabilité de l'amplitude après 1860. La légère trace d'un maximum vers 1885 disparaît complètement quand on omet le résultat de la série de Poulkova 1e vert. 1875—1882; l'avant dernière moyenne devient alors 0″,146.

La moyenne de tous les résultats de 1860 jusqu'aujourd'hui est 0",159.

Le résultat auquel j'arrive est donc en contradiction directe avec l'hypothèse de M. CHANDLER, qui admet une variabilité continue de l'amplitude, et aussi avec la conclusion à laquelle arrive le même auteur dans son dernier travail, qu'une variation brusque entre 1830 et 1860 est incompatible avec les faits.

e. Epoques du maximum et longueur de la période. Résultats finaux.

Je passe maintenant à la considération des époques du maximum et la détermination de la longueur de la période. A cause du résultat trouvé ci-dessus, qui rend probable une discontinuité dans le mouvement vers 1858, je me borne en premier lieu à considérer les observations ultérieures à cette époque.

Je rassemble dans le tableau suivant toutes les époques du maximum qui ont été déduites des observations depuis 1858, pour autant qu'elles me semblaient mériter quelque confiance. J'ai fait entrer dans ce tableau d'abord tous les résultats de M. H. G. v. D. S. BAKHUYZEN, avec ceux de M. WILTERDINK pour Leyde; ensuite divers résultats déduits par M. CHANDLER, et enfin mes propres résultats des observations de 1890—96, avec celui que j'ai déduit des observations de Poulkova 1863—1875.

A côté de ce dernier résultat j'ai fait entrer aussi dans mon tableau les résultats que M. H. G. v. D. S. BAKHUYZEN a déduits des observations de la Polaire seule respectivement par M. GYLDÉN et par M. NYRÉN.

Série d'observations.		E.	Epoque.	Poids.	Obs.— E. B. I.	Aut.
Greenwich C. mér.	1858—65	—18	2400745	1	— 60	H. G. B.
Washington 1e vert.	1862—67	—14	2506 [1])	2	— 24	„
Poulkova C. vert. Pol.	1863—70	—13	3035 [1])	2	+ 74	„
Leyde Et. fondam.	1864—68	—12	3394	2	+ 2	WILT.
„ Polaire	1864—74	—12	3386	2	— 6	„
Greenwich C. mér.	1865—72	—12	3435	1	+ 43	H. G. B.
Poulkova C. vert.	1863—75	—10	4277	4	+ 25	Iv., E.F.B.
„ „ Pol.	1871—75	— 8	5146 [1])	2	+ 30	H. G. B.
„ 1e vert.	1875—82	— 3	7290	2	+ 18	CH.
„ C. vert.	1882—91	+ 3	9867	4	+ 8	H. G. B.
Greenwich C. mér.	1880—91	+ 3	9870	1	+ 11	CH.
Madison	1883—90	+ 5	2410704	1	— 16	„
Lyon	1885—93	+ 6	1151 [2])	2	0	„
Travail ALBRECHT	1890—96	+ 9	2439	6	— 6	E. F. B.

[1]) M. CHANDLER a soumis au calcul ces mêmes séries d'observations; ses résultats

Dans ce tableau la colonne *E* renferme les numéros d'ordre des maxima; j'adopte pour époque zéro l'époque moyenne du maximum, déterminée précédemment.

La colonne suivante renferme les époques du maximum réduites à Greenwich; et l'on trouve à côté les poids que je reconnaîs aux résultats. A cause des erreurs systématiques qui sont évidemment assez grandes, il était difficile de fixer rigoureusement ces poids relatifs; les erreurs moyennes résultant de la concordance mutuelle des observations d'un même observatoire ne pouvaient fournir ici l'unique critérium. Je me suis donc contenté d'une estimation approchée; j'acceptai les valeurs admises par M. H. G. v. d. Sande Bakhuyzen, et opérai d'une manière analogue pour les autres séries. La colonne Obs.—E. B. I. renferme les écarts entre l'observation et ma première formule, et la dernière les autorités pour les époques admises.

Je tâchai maintenant de corriger ma première formule au moyen des résultats rassemblés, et à cet effet je résolus les équations qui en résultèrent, rigoureusement d'après leurs poids relatifs. A première vue les écarts semblent avoir une marche non-linéaire; mais un examen plus attentif apprend que cela n'est en grande partie qu'une illusion; et, tenant compte des différences parfois considérables entre des époques rapprochées, je crus ne pouvoir encore maintenant abandonner l'hypothèse simple d'une longueur constante de la période.

On voit qu'il y a une différence assez grande entre le résultat tiré de toutes les observations de Poulkova 1863—75 et ceux déduits des observations de la Polaire seule et que, pour l'époque comme pour l'amplitude, les observations de la Polaire par M. Gyldén donnent un résultat discordant. Quoique pour les raisons citées plus haut le résultat basé sur toutes les observations me parût mériter le plus de confiance, on ne peut nier qu'il reste à cet égard quelque incertitude et qu'une nouvelle étude de ces observations serait désirable. C'est pour cela que j'ai fait deux solutions: la première en admettant l'époque déduite

---

ne diffèrent de ceux insérés au tableau que de + 4, + 5 et — 5 jours respectivement.

[2]) Il s'agit ici des observations de 15 étoiles polaires par M. Gonnessiat; l'auteur en a déduit lui-même une époque différant de + 3 jours de celle admise ici (*Bull. Astr.* T. XI). Plus tard M. Gonnessiat est arrivé à une formule à quatre termes. (*Compt. rend.* T. 124, p. 930).

des résultats de M. IVANOF, la seconde en admettant au contraire les résultats des observations de la Polaire seule.

Je trouvai ainsi:

1°. Solution II*a* Δ époque + 2ʲ,0 [1])
Δ période + 0,03.
2°. Solution II*b* Δ époque + 4,7
Δ période — 0,45

donc dans les deux cas:

II*a*. Epoque 2408567 Période 431ʲ,14
II*b*. „ 2408570 „ 430,66.

Je donne ci dessous les écarts entre les résultats des observations et mes deux solutions, auxquelles j'ajoute encore les écarts pour une troisième solution dont je parlerai ci après. Je mets en regard les écarts entre les observations et les deux formules de M. CHANDLER.

Série d'observations.		Obs.— E.B IIa.	Obs. E.B.IIb.	Obs.— E.B.IIc.	Obs.— Ch.94.	Obs.— Ch. 98.
Greenwich C. mér.....	1858—1865	— 61	— 73	[— 71]	— 61	— 98
Washington 1e vert...	1862—1867	— 26	— 35	— 34	38	61
Poulkova C. vert. Pol..	1863—1870	+ 72	+ 63	[+ 65]	+ 56	+ 37
Leyde Et. fondam.....	1864—1868	0	— 8	— 7	— 19	— 34
„ Polaire.....	1864—1874	— 8	— 16	— 15	— 27	— 42
Greenwich C. mér.....	1865—1872	+ 41	+ 33	+ 34	+ 22	+ 7
Poulkova C. vert.....	1863—1875	+ 23	+ 16	+ 17	— 3	— 11
„ C. vert. Pol..	1871—1875	+ 28	+ 22	[+ 23]	— 3	— 4
„ 1e vert.	1875—1882	+ 16	+ 12	+ 13	— 18	— 7
„ C. vert.....	1882—1891	+ 6	+ 5	+ 6	— 12	0
Greenwich C. mér.....	1880—1891	+ 9	+ 8	+ 9	— 9	+ 3
Madison.....	1883—1890	— 18	— 18	— 17	— 25	— 19
Lyon	1885—1893	— 2	— 2	— 1	— 3	0
Travail ALBRECHT	1890—1896	— 8	— 7	— 5	+ 13	+ 6

J'ai ensuite formé pour E. B. IIa, E. B. IIb, Ch. 94 et Ch. 98 les $\Sigma p \Delta^2$, en adoptant pour Poulkova 1863—75 soit *a* le résultat de toutes les étoiles, soit *b* les deux résultats déduits de la Polaire. On a dans les deux cas $\Sigma p = 28$.

[1]) Dans ma note d'octobre 1898 il s'était glissé une erreur de calcul; la valeur de Δ époque pour la 1e solution aurait dû être + 1,8 au lieu de + 0,1. Les petites différences restantes tiennent au calcul modifié de Poulkova 1863—1875.

	E. B. IIa.	E. B. IIb.	Ch. 94.	Ch. 98.
a.	10451	11610	12271	24103
b.	20271	19492	18525	26389

On voit tout d'abord que même pour E. B. IIb la valeur de $\Sigma p \Delta^2$ est bien plus grande dans le cas *b* que dans le cas *a*, et cela me fait incliner à rejeter définitivement ma seconde solution. On voit ensuite que cette somme n'est pas beaucoup plus petite pour les formules de M. Chandler malgré leur plus grande complication; elle a même dans le cas *a* la plus petite valeur pour E.B.IIa.

Cependant on voit encore que le résultat de Greenwich 1858—65 est très-discordant quelle que soit la formule que l'on adopte. Il se peut qu'il y ait ici en jeu des erreurs systématiques considérables, mais il se pourrait aussi que, quoique l'amplitude déduite de cette série s'accorde bien avec les valeurs trouvées après 1860, la perturbation dans le mouvement du pôle se soit fait cependant encore sentir après 1858.

Quoiqu'il en soit, j'ai encore procédé à une troisième solution IIc en rejetant Greenwich 1858—65 (et en adoptant pour Poulkova 1863—75 le résultat déduit d'Ivanof).

Solution IIc	Δ époque $+ 3,4$	Epoque 2408568
	Δ période $- 0,45$	Période 430,66

Le tableau précédent contient aussi les écarts de cette formule. L'erreur moyenne pour l'unité de poids qui pour la formule IIa était de $\pm 32^j,3$ se réduit maintenant à $\pm 26^j,2$ et j'inclinerais à donner la préférence à la dernière formule [1]).

J'admets donc finalement comme résultats de mes recherches:

1°. Il n'y a pas jusqu'à présent de raison suffisante d'admettre que le mouvement de 14 mois n'ait pas eu depuis 1862 une vitesse uniforme;

2°. La longueur de la période ne s'est dans le courant de ces années guère écartée de 431 jours; peut être elle a été un peu plus petite.

[1]) J'ai aussi opéré une solution en admettant que la période soit uniformément variable, mais je l'omets ici puisque je ne puis y voir qu'un résultat de calcul sans aucune réalité (l'erreur moyenne pour l'unité de poids fut trouvé égale à $\pm 22^j,4$).

Ces résultats sont en désaccord complet avec ceux de M. CHANDLER, tandis que les conclusions auxquelles me conduisit mon premier travail, et qui ne diffèrent pas essentiellement de celles antérieurement obtenues par M. H. G. v. D. S. BAKHUYZEN, ne sont guère modifiées. Jusqu'à présent les résultats tirés des observations sont complètement d'accord avec la théorie dynamique.

Je considère comme éléments les plus probables du mouvement:

Eléments II du mouvement de 14 *mois depuis* 1862.

Epoque du maximum pour Greenwich 2408568
Longueur de la période 430j,66
Amplitude. . . . . 0″,159.

Je passe en second lieu à la considération du mouvement avant 1858. Je donne ci-dessous un tableau des résultats pour l'époque du maximum antérieurs à cette année, comparés avec mes éléments II et les deux formules de M. CHANDLER.

Série d'observations.		Poids.	E.	Obs.— E.B.II.	Obs.— Ch. 91.	Obs.— Ch. 98.	Aut.
Greenwich C. mur.	1825—1836	—	— 44	+117	+ 44	+163	Ch.
„ „	1836—1850	1	— 34	+ 1	+ 2	+ 7	Ch.
Poulkova 1e vert.	1840—1855	2	— 33	— 29	— 23	— 27	Ch.
„ C. vert.	1840—1849	3	— 32	— 70	— 59	— 70	H.G.B.
Greenwich C. mér.	1851—1858	2	— 23	107	— 82	— 127	H.G.B.

Les résultats des années 1836—1858 sont très incertains par suite de la faible amplitude. Je ne saurais me prononcer d'autre part sur le degré de certitude du résultat déduit des observations de POND. Il en résulte que, tandis que l'existence d'une perturbation vers 1858 paraît suffisamment démontrée par la variation de l'amplitude, la variation de la phase reste incertaine.

On pourrait admettre provisoirement pour *le mouvement de* 14 *mois avant* 1858: pour l'amplitude 0″,05, pour l'époque une valeur de 60 jours en avance sur celle après 1860 et pour la période la même valeur que plus tard.

7. *Quelques remarques sur le mouvement annuel.* Nous avons trouvé dans le § 4 que les observations 1890—1897 font reconnaître pour le mouvement annuel une oscillation elliptique simple, que le grand axe de l'ellipse se trouve à 19° à l'est du méridien de Greenwich et que les demi-axes sont respectivement égaux à 0″12 et 0″06. La question avec quelle approximation le mouvement annuel se répète toutes les années de la même manière ne pouvait pas trouver de réponse satisfaisante, puisque pour les années antérieures à 1890 ce mouvement ne se laissait pas encore déduire avec la rigueur désirable.

D'autre part nous n'avons pu décider (§ 5) si oui ou non les observations de 1890 à 1897 peuvent être représentées dans les limites de leurs erreurs par une formule à deux termes à arguments variant uniformément et à coëfficients constants. Si la réponse doit être négative on pourra se demander si c'est le mouvement annuel ou celui de 14 mois qui est sujet à des variations ou des irrégularités.

D'après les résultats du § 6 il paraîtrait que nous pouvons considérer provisoirement le mouvement de 14 mois comme étant depuis 1860 uniforme et d'amplitude constante. Si donc dans le mouvement total des inégalités sont constatées, il semble probable qu'on doive les attribuer au mouvement annuel.

Il ne sera possible de décider la question que plus tard, lorsque nous disposerons de nouvelles séries d'observations poursuivies longtemps d'une manière uniforme, et dans lesquelles on aura avec le plus grand soin écarté les sources d'erreurs systématiques. Et c'est ce que nous pouvons espérer d'obtenir bientôt, puisque l'Association géodésique internationale vient de décider d'organiser six stations distribuées le long du parallèle de 39°8′, où seront faites des séries continues d'observations correspondantes suivant la méthode de Horrebow.

Cependant j'ai voulu voir si peut-être les observations de 1890—1897 pourraient déjà nous donner quelques indications au sujet de la question mentionnée. A cet effet j'ai eu recours encore une fois aux différences entre les coordonnées de M. Albrecht et ma formule et j'ai procédé de la manière suivante. J'ai combiné d'abord les écarts pour des époques distantes de $0^{m},5$ et j'ai formé leurs demi-différences et leurs demi-sommes: $\frac{1}{2}(\Delta_t - \Delta_{t+0,5})$ et $\frac{1}{2}(\Delta_t + \Delta_{t+0,5})$. S'il existe des inégalités de période annuelle elles se montreront dans les premières et seront éliminées des secondes. J'ai fait ensuite la même chose pour les

écarts correspondants à des époques distantes de $0^{an},6$, et j'ai formé les $\frac{1}{2}(\Delta_t - \Delta_{t+0,6})$ et les $\frac{1}{2}(\Delta_t + \Delta_{t+0,6})$.

Après cela j'ai calculé les valeurs moyennes de ces 4 expressions et cela pour les x et pour les y.

J'obtins les résultats suivants;

	x	y
$\frac{1}{2}(\Delta_t - \Delta_{t+0,5})$	$M = \pm 0'',029$	$M = \pm 0'',037$
$\frac{1}{2}(\Delta_t + \Delta_{t+0,5})$	$\pm 0\ ,026$	$\pm 0\ ,028$
$\frac{1}{2}(\Delta_t - \Delta_{t+0,6})$	$M = \pm 0\ ,028$	$M = \pm 0\ ,034$
$\frac{1}{2}(\Delta_t + \Delta_{t+0,6})$	$\pm 0\ ,028$	$\pm 0\ ,033$

Donc il apparaît assez clairement qu'il y a encore dans les résidus considérés des inégalités de période annuelle qui ont leur origine soit dans le mouvement du pôle, soit dans les observations. Au contraire on ne voit pas trace d'inégalités ayant une période de 14 mois.

Examinons en terminant ce que l'on peut conclure quant à la signification des résultats acquis. On peut admettre que le mouvement annuel est produit par des perturbations ayant la même période; mais ces perturbations peuvent être de deux ordres différents. Elles peuvent consister d'abord en déplacements de masses à la surface de la terre, mais en second lieu des mouvement cycliques stationnaires qui ne changent pas la distribution des masses peuvent avoir le même effet.

Ces mouvements cycliques ont été surtout étudiés par M. V. Volterra dans une série de mémoires d'un haut intérêt [1]; M. Newcomb aussi à établi quelques théorèmes à leur égard [2]. Cependant je ne vais pas ici considérer ces mouvements, mais seulement les variations du pôle d'inertie qui sont la conséquence de déplacements de masses ayant une période annuelle [3].

---

[1]) Voir e. a. le compte-rendu des travaux de M. Volterra parus jusqu'en 1896. *Bull. astron.* T. XIII, p. 371—382, et aussi une communication faite récemment par M. Volterra à la Société astronomique internationale, *V. J. S. d. Astr. Ges.* Jahrg. 33, p. 275.

[2]) *Astr. Journ.* vol. XVI, N°. 371 et vol. XIX, N°. 452.

[3]) D'après M. Newcomb l'effet des mouvements cycliques équivaut à un déplacement du pôle d'inertie et l'on pourrait parler du mouvement d'un pôle d'inertie *virtuel*.

En 1890 M. Radau appela le premier l'attention sur ce que des mouvements de l'axe d'inertie résultant de déplacements de masses de période annuelle peuvent, en s'ajoutant au mouvement Eulérien — pour lequel on admettait alors une période de 304 jours —, se transmettre plusieurs fois amplifiés à l'axe de rotation [1]). La différence relativement faible entre la période de l'action perturbatrice et la période Eulérienne ou période propre de l'axe de rotation donne naissance à des phénomènes qui peuvent être considérés comme une sorte de résonnance; et il en résulte que des déplacements de masses relativement faibles, résultant d'influences météorologiques, peuvent être la cause d'un mouvement assez prononcé de l'axe de rotation.

Peu de temps après, M. Helmert examina la question d'une manière plus générale [2]) en admettant encore pour la période Eulérienne 304 jours. Ses résultats non seulement demeurent vrais en principe quand on suppose cette période égale à 431 jours, mais les valeurs numériques aussi restent sensiblement les mêmes. Avec les légères modifications qui résultent de cette substitution les résultats de M. Helmert sont brièvement les suivants. [3])

Admettons pour le pôle d'inertie P un mouvement elliptique dont la trajectoire peut prendre toutes les formes depuis le cercle à mouvement direct jusqu'au cercle rétrograde, savoir des ellipses de plus en plus excentriques, la ligne droite, et les ellipses à mouvement rétrograde. La trajectoire du pôle de rotation R sera également elliptique et pourra prendre aussi toutes ces formes, mais généralement les deux trajectoires qui correspondent entre elles ne seront pas de même forme. Quand P a un mouvement circulaire direct il en sera de même pour R, mais quand la trajectoire de P devient de plus en plus excentrique celle de R ne change que très lentement et de telle sorte que son petit axe coïncide avec le grand axe de P; quand le mouvement de P est devenu rectiligne, les axes de l'ellipse de R ne sont encore que dans le rapport de 6 à 7. Lorsqu'ensuite le mouvement de P est devenu rétrograde celui de R est encore direct (toujours le petit axe de R coïncide avec le grand axe de P) et l'ellipse de P approchant de plus en plus de la forme circulaire, celle de R devient au contraire de plus en plus

---

[1]) *Bullet. astr.* T. VII, p. 352.

[2]) *Astron. Nachr.* Bd. 126, No. 3014.

[3]) Voir aussi Newcomb, *Monthl. Not.* 1892 March.

excentrique. Lorsque les axes de P sont dans le rapport de 6 à 7 le mouvement de R sera devenu rectiligne et aura lieu dans la direction du petit axe de P. Si l'ellipse de P se rapproche encore plus du cercle la trajectoire de R passera rapidement par toutes les formes de l'ellipse rétrograde et enfin les deux mouvements seront devenus en même temps circulaires rétrogrades.

Quant aux rapports entre les dimensions absolues des deux trajectoires, ils diffèrent beaucoup dans les divers cas. Quand le mouvement du pôle P est circulaire direct il se transmet au pôle R 6 fois amplifié; quand la trajectoire de P est rectiligne les axes de l'ellipse décrite par R sont égaux à 3,2 fois et 2,8 fois l'amplitude totale de P, et quand le mouvement de R est rectiligne son amplitude totale est égale au petit axe de l'ellipse de P (ou à la $\frac{6}{7}$ partie du grand axe). Enfin dans le cas des cercles rétrogrades le diamètre de celui de R n'est que la $\frac{6}{13}$ partie de celui de P.

Admettons en second lieu que le pôle d'inertie ne se meuve pas dans une ellipse mais qu'il ait un mouvement plus général développable en une série de termes périodiques. Alors le mouvement du pôle de rotation le sera également et à chaque terme du premier mouvement il en correspondra un dans le second. Seulement ces mouvements partiels se transmettront d'autant plus réduits qu'ils sont d'un ordre plus élevé. Il en résulte qu'un mouvement même assez irrégulier du pôle d'inertie peut produire un mouvement du pôle de rotation où les irrégularités sont bien moins sensibles, et c'est ainsi qu'on peut mieux concevoir que les phénomènes météorologiques en général bien peu réguliers de leur nature peuvent engendrer un mouvement assez simple du pôle de rotation.

Nous allons introduire maintenant dans les formules de M. Helmert les résultats que j'ai trouvés précédemment pour le mouvement annuel du pôle de rotation. Il résulte alors comme coordonnées du pôle d'inertie rapportées aux axes principaux de l'ellipse du pôle de rotation:

$$x = + 0'',055 \cos 2\pi \frac{t - \text{sept. } 28}{365}$$

$$y = + 0'',084 \sin 2\pi \frac{t - \text{sept. } 28}{365}$$

Nous trouvons donc pour le pôle d'inertie un mouvement *elliptique rétrograde*. L'ellipse est un peu moins excentrique que celle du pôle de

rotation et ses dimensions ne sont qu'un peu plus petites; son grand axe se trouve dans la direction du petit axe du pôle de rotation, c'est à dire à 71° à l'ouest du méridien de Greenwich.

Donc pour expliquer le mouvement annuel tel que je l'ai trouvé il faudrait encore admettre des déplacements de masses assez grands, trop grands probablement pour pouvoir les attribuer aux dépôts périodiques de neige et de glace; mais récemment M. SPITALER a dans un mémoire intéressant [1]) porté l'attention sur une autre catégorie de phénomènes météorologiques, savoir le déplacement périodique des maxima de la pression barométrique.

M. SPITALER a étudié les isobares de janvier et de juillet, et il trouve qu'il y a des transports de masses d'air tels qu'il en résulte un déplacement du pôle d'inertie de janvier à juillet de 0″,21 suivant le méridien de 75° à l'est de Greenwich, ou, si l'on néglige une masse d'air équivalant à 200 km.^{3} de mercure dont on ignore où elle est transportée, un déplacement de 0″,16 suivant le méridien de 83°. D'après ma formule le pôle d'inertie se déplacerait du 1er janvier au 1er juillet de 0″,17 suivant le méridien de 109° à l'est de Greenwich. L'accord est assez satisfaisant et il se pourrait bien que M. SPITALER soit sur la voie, sinon de l'unique cause, au moins d'une des causes principales du mouvement annuel du pôle.

Leyde, avril 1899.

Pendant la correction des épreuves du présent travail j'ai eu connaissance d'un nouveau mémoire de M. ALBRECHT faisant suite aux précédents: *Bericht über den Stand der Erforschung der Breitenvariation am Schlusse des Jahres* 1898. L'auteur y peut disposer pour les dernières années de matériaux en partie nouveaux et il soumet toutes les observations depuis 1895,0 à une nouvelle discussion. Il se trouve que par suite les grandes différences en 1895 entre les observations et ma formule sont sensiblement amoindries surtout pour les y. Pour 1896 et la première moitié de 1897 l'accord ne s'améliore pas.

---

[1]) R. SPITALER. Die Ursache der Breitenschwankungen. (*Denkschr. Akad. Wien.* Bd. 64) 1897.

Cinquième Livraison.

A. J. van de Ven. L'acide cyanhydrique chez les Prunacées..... Page 383.
M. W. Beijerinck. Les organismes anaérobies obligatoires ont-ils besoin d'oxygène libre? „ 397.
H. A. Lorentz. Sur les vibrations de systèmes portant des charges électriques et placés dans un champ magnétique..... „ 412.
W. P. Jorissen. Sur la stabilité des solutions d'acide oxalique..... „ 435.
E. F. van de Sande Bakhuyzen. Sur le mouvement du pôle terrestre, d'après les observations des années 1890—1897 et les résultats des observations antérieures..... „ 447.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

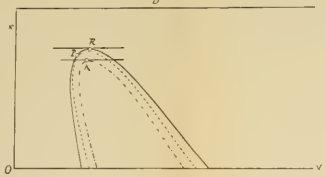
Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Fig. I.



$D = 1$

$p = A\,tg^2\psi - tg\,\psi + 0{,}5$ $\quad A = \frac{3}{4}$

$B = \frac{1}{2}$

$C = \frac{1}{2}$

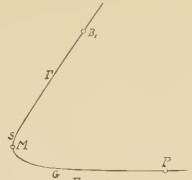


Fig. II*

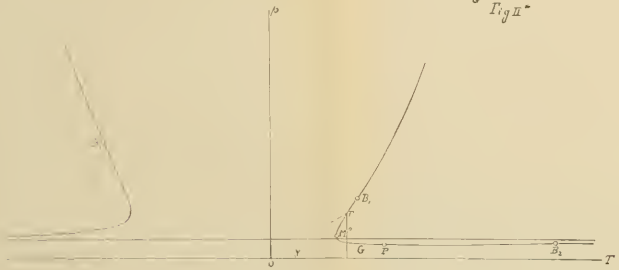


Fig. II.

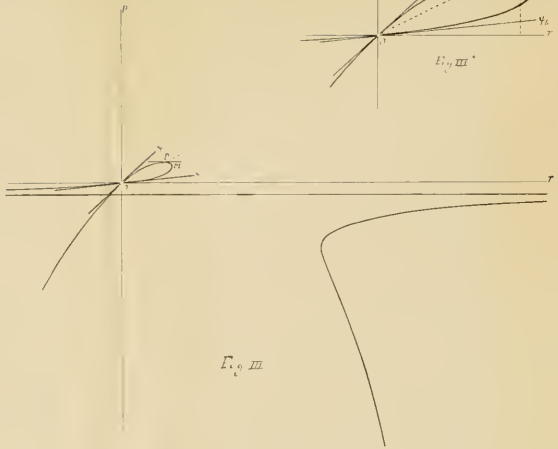


Fig. III.

$Dp = A\,tg^2\psi - 2\,B\,tg\,\psi + C$

$A = -1$ $\qquad p_{max} = +\frac{1}{6}$

$B = \frac{1}{2}$ $\quad AC - B^2 = -\frac{1}{6}$ $\quad$ asymptote à $-\frac{1}{12}$

$C = -\frac{1}{12}$

$D = +1$

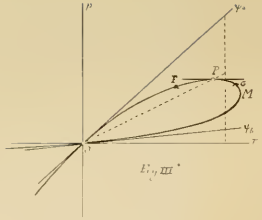


Fig. III*

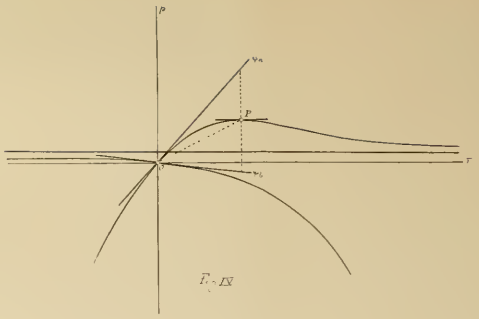


Fig. IV.

$Dp = A\,tg^2\psi - 2\,B\,tg\,\psi + C$

$A = -1$ $\qquad p_{max} = +\frac{1}{6}$

$B = -\frac{1}{2}$ $\quad AC - B^2 = -\frac{1}{6}$ $\quad$ asymptote à $+\frac{1}{12}$

$C = +\frac{1}{12}$

$D = +1$

Fig. V.

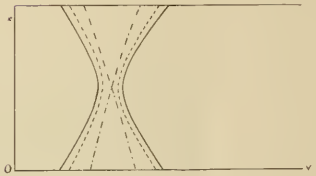


Fig. 1.

Fig. 2.

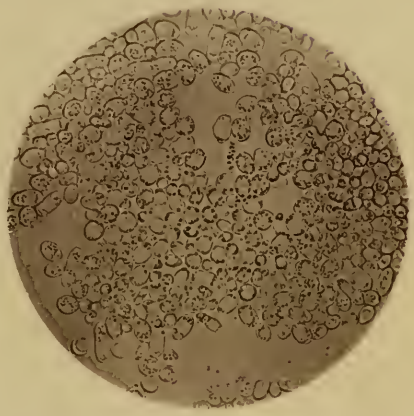


Fig. 3.

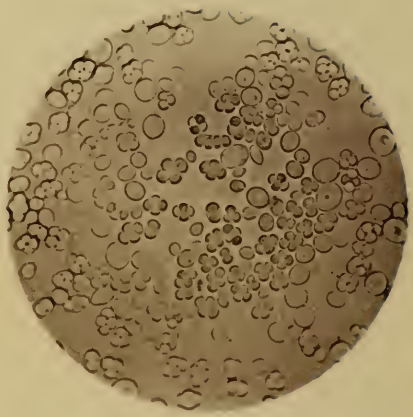


Fig. 4.

Fig. 5.

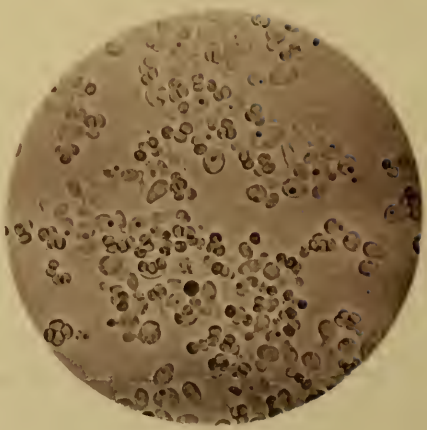


Fig. 6.

Phot. A. van Delden. Phototypie Emrik & Binger, Haarlem.

Régénération de la sporulation
chez les levûres alcooliques.

Fig. 1.

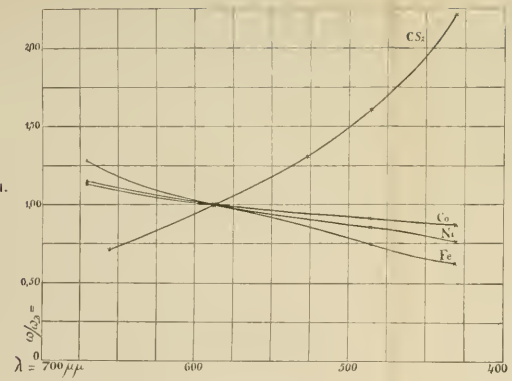


Fig. 2. (1/4).

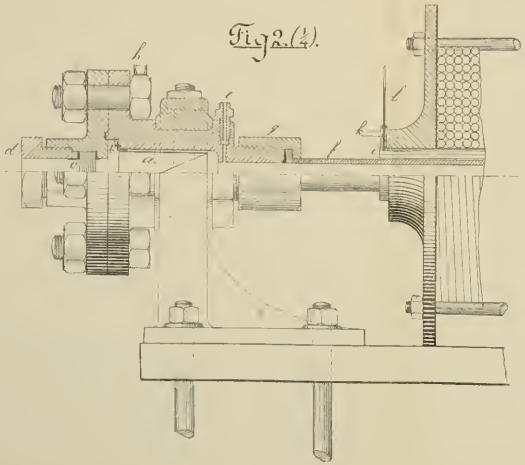


Fig. 3. (1/4).

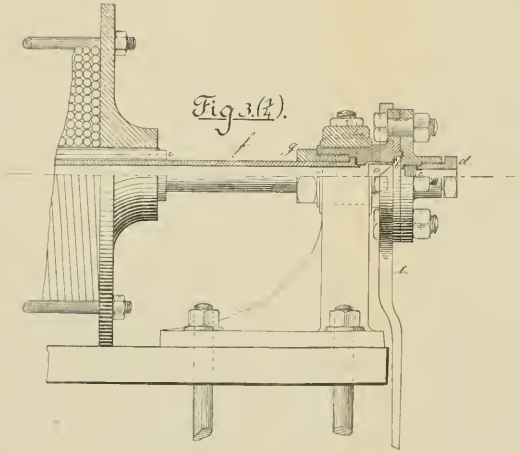
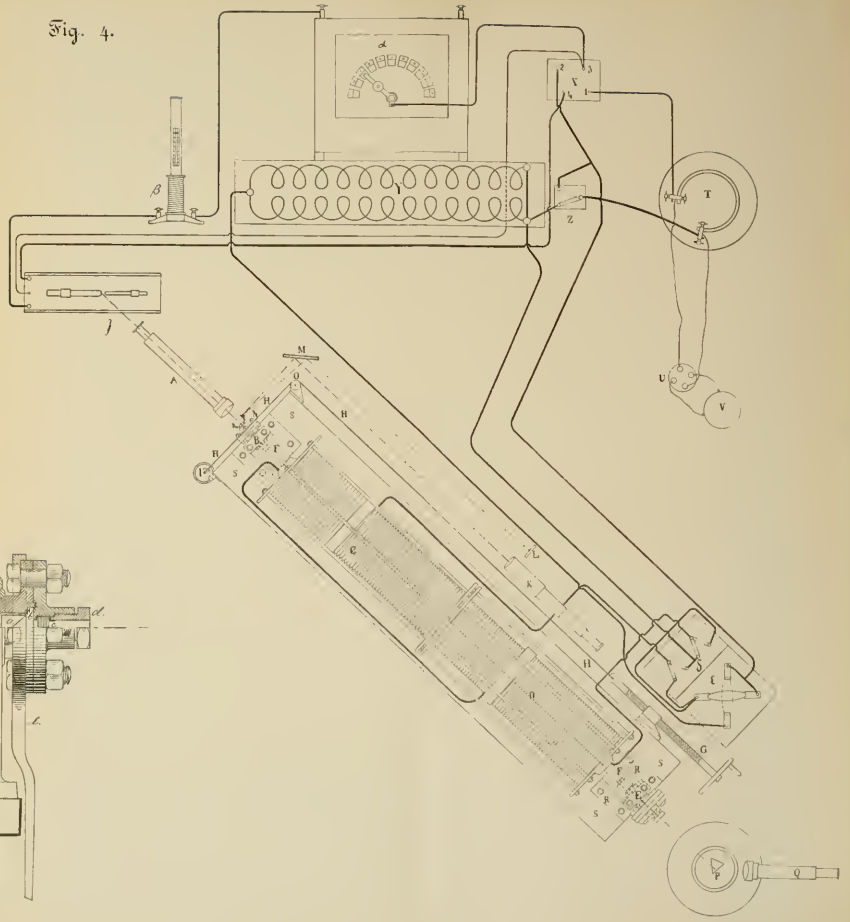


Fig. 4.



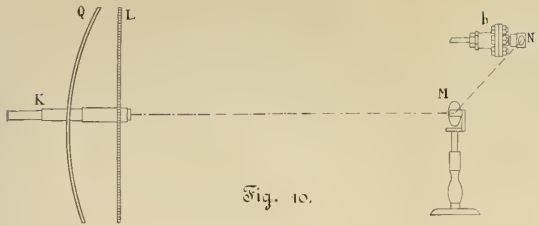


Fig. 10.

Fig. 11 $\left(\frac{1}{2,1}\right)$

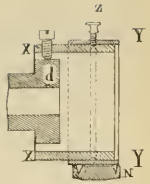


Fig. 12 $\left(\frac{1}{2,1}\right)$

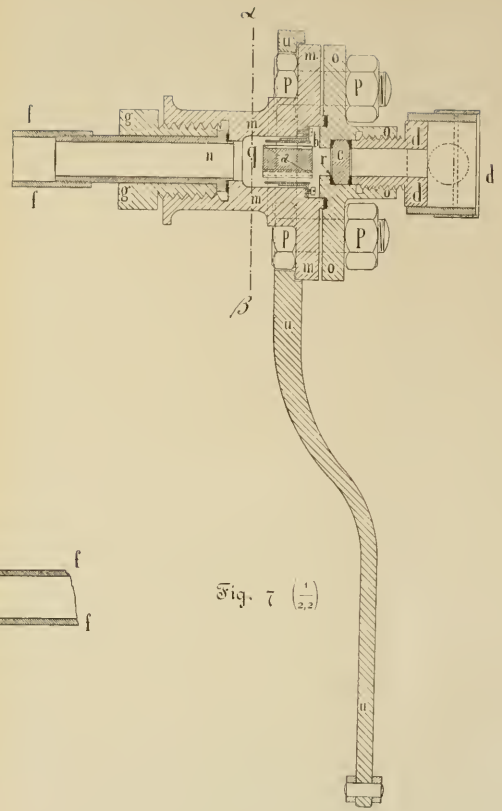


Fig. 7 $\left(\frac{1}{2,2}\right)$

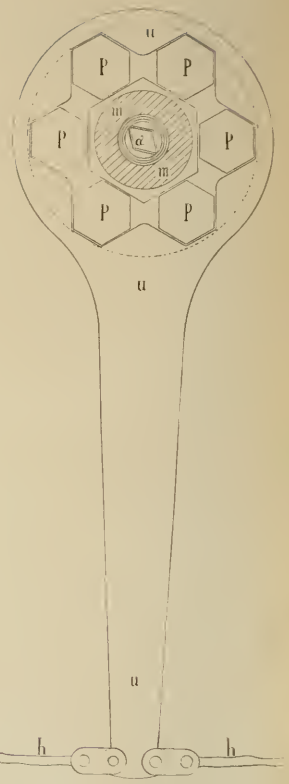


Fig. 8 $\left(\frac{1}{2,2}\right)$

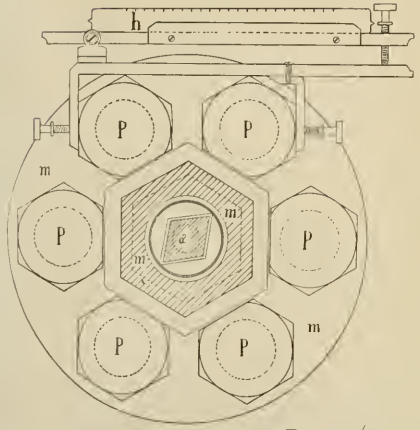


Fig. 5 $\left(\frac{1}{2,3}\right)$

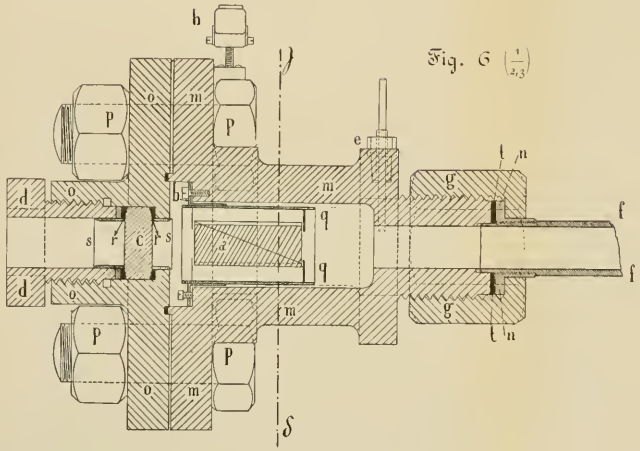
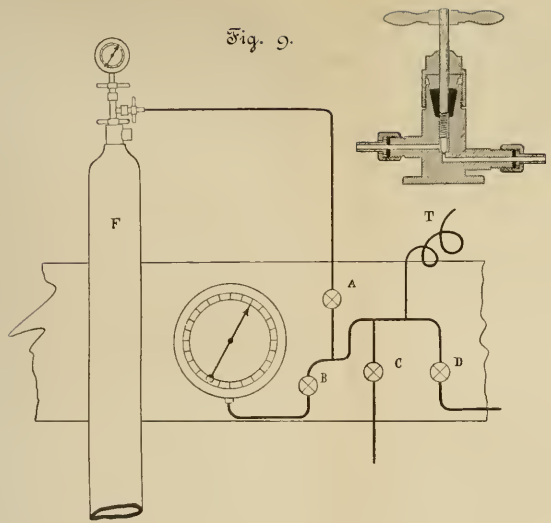


Fig. 6 $\left(\frac{1}{2,3}\right)$

Fig. 9.



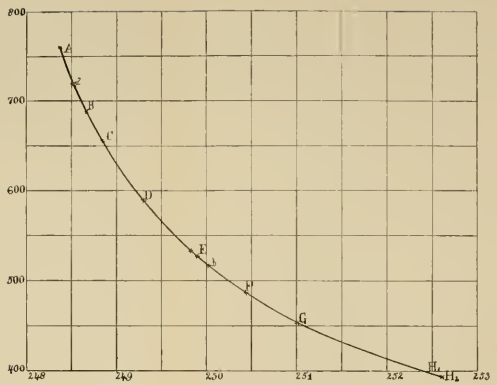
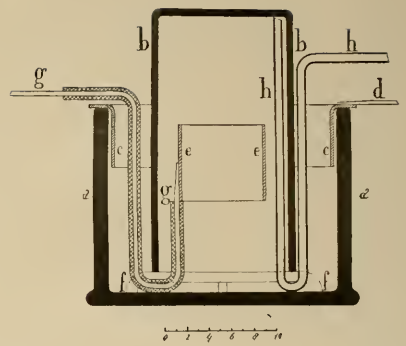


Fig. 17.

Fig. 18.



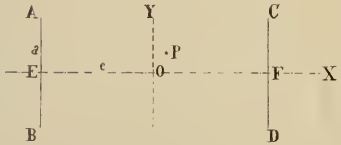


Fig. 16.

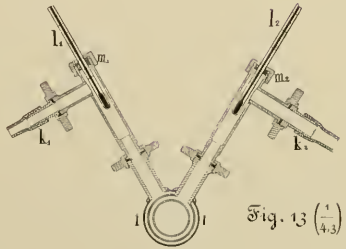


Fig. 13 $\left(\frac{1}{4.3}\right)$

Fig. 14.

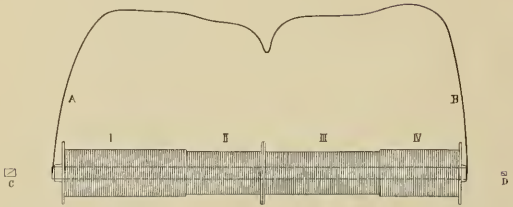


Fig. 15.

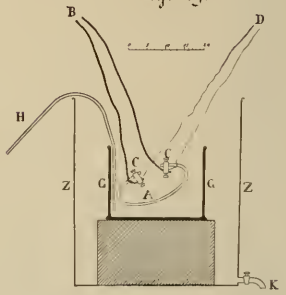


Fig. 19.

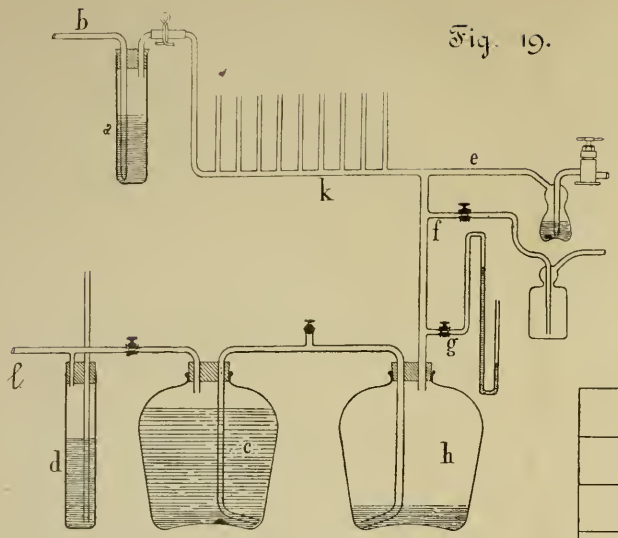


Fig. 20.

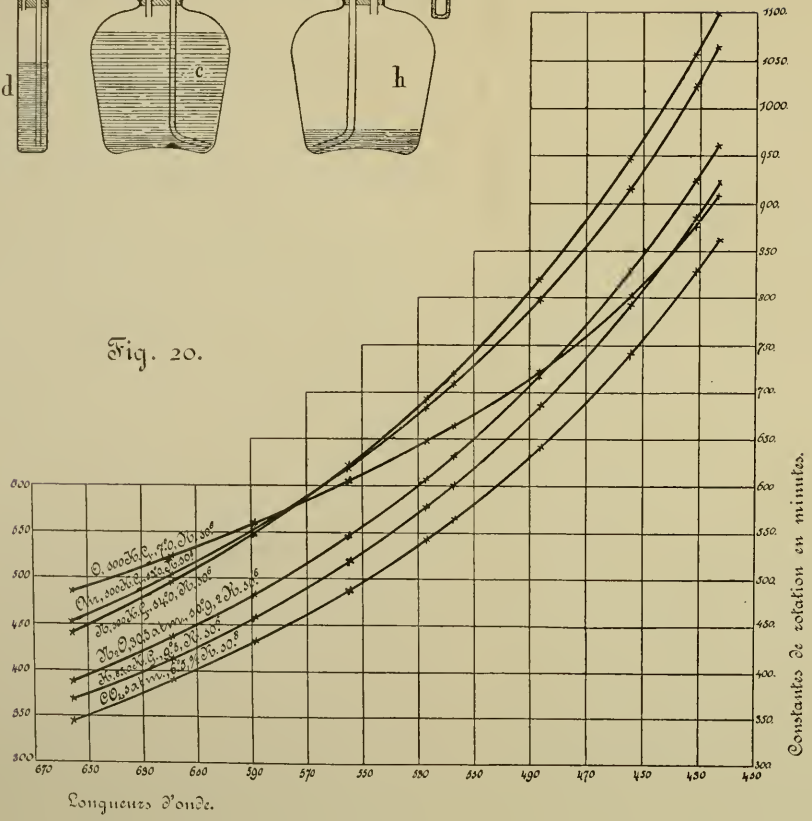
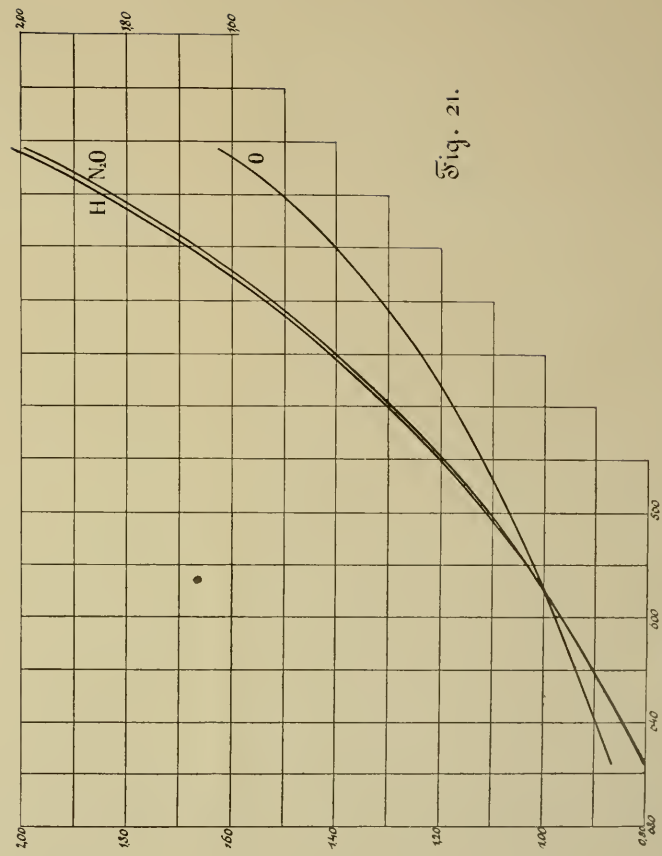


Fig. 21.



3 2044 072 180 490